

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-155260
(P2002-155260A)

(43)公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)

(51)Int.Cl.
C 0 9 J 175/04
B 6 5 D 30/08
65/40
C 0 9 J 167/00

識別記号

F I
C 0 9 J 175/04
B 6 5 D 30/08
65/40
C 0 9 J 167/00

マーク*(参考)
3 E 0 6 4
3 E 0 8 6
D 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全18頁)

(21)出願番号 特願2001-274849(P2001-274849)
(22)出願日 平成13年9月11日(2001.9.11)
(31)優先権主張番号 特願2000-274874(P2000-274874)
(32)優先日 平成12年9月11日(2000.9.11)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号
(72)発明者 吉永 雅信
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内
(72)発明者 鈴田 圭子
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

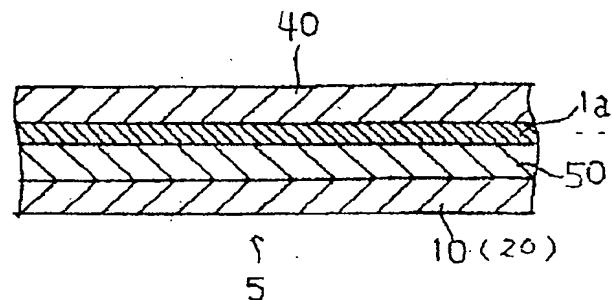
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ドライラミネーション用接着剤及びそれを用いた積層包装材

(57)【要約】

【課題】接着剤由来の低分子量物質の溶出が少なく、時には重合触媒およびシランカップリング剤等からの分解残留物も少ないドライもしくはノンソルベントラミネーション用接着剤とそれを用いた包装材の提供にある。

【解決手段】主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と必要に応じて使用される芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルレジンであり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種でなることを特徴とするドライラミネーション用接着剤である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライラミネーション用接着剤において、該主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなる群より選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするドライラミネーション用接着剤。

【請求項2】前記主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルレジンからなる請求項1記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項3】前記グリコール類は、C_nH_{2n}(O H)₂(n=2~20)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1,2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである請求項1又は2記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項4】前記ジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項1乃至3のいずれか1項記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項5】少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライラミネーション用接着剤において、該主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルジオールレジンを1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなる群より選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするドライラミネーション用接着剤。

【請求項6】少なくとも主剤と硬化剤とからなる、ドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤において、該主剤がダイマー脂肪酸またはその水素添加体あるいはそれらのエステル化合物や誘導体からなる群より選ばれた1乃至2種の脂肪酸類と1乃至2種のグリコール

類との反応によりできるポリエステルジオールレジンを1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなる群より選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするラミネート用接着剤。

【請求項7】前記グリコール類は、C_nH_{2n}(O H)₂(n=2~20)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1,2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである請求項5又は6記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項8】前記ジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項5乃至7のいずれか1項記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項9】前記主剤の成分として、さらに芳香族ジカルボン酸またはそのエステル化合物あるいはその誘導体からなる群より選ばれた1乃至2種の芳香族ジカルボン酸類を含む請求項5乃至8のいずれか1項記載のラミネート用接着剤。

【請求項10】請求項5又は請求項6に記載されたポリエステルジオールレジンとポリエステルウレタンジオールレジンを適当な配合比で混合したものを主剤とし、同請求項5又は請求項6に記載された硬化剤を用いた請求項5乃至9のいずれか1項記載のドライラミネーション用接着剤。

【請求項11】請求項1乃至10のいずれか1項記載のラミネート用接着剤を用いて、紙、プラスチックフィルム、各種蒸着フィルム、アルミ箔等から選ばれた少なくとも2種類乃至それ以上をラミネートして積層したことを特徴とする積層包装材料。

【請求項12】金属乃至金属化合物を蒸着したプラスチックフィルムまたは金属箔からなるバリアー層を積層ラミネートした積層包装材料であり、該積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して0.5m¹/cm²以上の水を充填して密封、80~140℃の加熱処理を10~120分間施した際に、水中に溶出する物質が2.0μg/m²以下である請求項11記載の積層包装材料。

【請求項13】金属乃至金属化合物を蒸着したプラスチ

ツクフィルムまたは金属箔からなるバリア一層を積層ラミネートした積層包装材料であり、該積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して0.5m^{1/cm²}以上の水を充填して密封、40~80℃の加熱処理を30~120分間施した際に、水中に溶出する物質が0.5μg/m¹以下である請求項11記載の積層包装材料。

【請求項14】請求項11乃至13のいずれか1項記載の積層包装材料を、食品、飲料、医薬品、あるいは電子機器部品等を包装する低溶出包装体の形成用材料として用いて作成したことを特徴とする包装袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品、飲料、医薬品および電子機器部品等の包装材料に用いるドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤に関するもので、特にその接着剤に由来する低分子量物質の溶出の少ないドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤とそれを用いた積層包装材料とその材料を用いて作成した包装袋に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、紙、アルミニウム箔、プラスチックフィルム、各種蒸着フィルム等の積層に際し種々のラミネート方法があるが、一般的の包装材料にはドライあるいはノンソルベントラミネート法が多く使用されている。

【0003】上記ドライラミネート法とは、例えば第1基材としての既に成膜されたプラスチックフィルムの成膜面またはアルミニウム箔面に、接着剤の有機溶剤溶液を塗布、有機溶剠を乾燥直後に接着剤表面が未硬化で多少粘着性(タック)を帶びている状態時に、第2基材を加圧接着させて巻き取り、接着剤の硬化を完成させて積層する方法で、レトルトの包装材料等で耐熱性を要求される場合、包装材料の「腰」を必要とする場合あるいはトータル厚みが限定される場合などに好適に利用される。この方法のメリットは、第2基材に蒸散のための通気性が要求されず、したがって広範囲のフィルムや金属箔同志の貼り合わせに適用でき、高度な耐熱性、耐水性、耐薬品性を接着機能として発揮可能である。さらに比較的低温で成膜されたフィルムを用いることにより、第2基材であるシーラント層の特性を損なわずに積層可能で、かつ製品の寸法変化が少ないなどである。一方ノンソルベントラミネート法は、無溶剤型の接着剤を加熱して低粘度にし、プラスチックフィルムやアルミ箔に塗布、乾燥させることなく第2基材を圧着させて巻き取り、硬化させる積層方法である。本方法は有機溶剤を使用しないため排出環境、残留溶剤臭、回収などの問題は無い。

【0004】しかしながら、上記のようなメリットをもったドライあるいはノンソルベントラミネート法により

積層された包装材を使用して包装された食品、飲料、医薬品および電子機器部品等は、ドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤より溶出する低分子量物質、重合・硬化触媒およびシランカップリング剤等からの分解残留物によって、内容物や内溶液等の臭い・味あるいは組成に影響を与え品質を下げたり、部品類そのものの品質に悪影響を与えるなどの問題があった。

【0005】その問題を解決するものとして、材料構成は変わるが接着剤の使用量を少なく、あるいは使用しない溶融押出しラミネート法や熱ラミネート法などを用いることができる。しかしこれらの方法では、接着強度が足りなかったり高価な生産設備を必要とされたり、さらにはラミネートするフィルム等基材(質)に制限があるなどの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の問題点を解決するものでありその課題とするところは、重合触媒およびシランカップリング剤等からの分解残留物も考慮しなければならないが、溶出量の大部分を占める接着剤由来の低分子量物質の少ない、ドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤とそれを用いた包装材の提供にあり、その包装材で包装された食品、飲料、医薬品および電子機器部品等の品質が変わることのない低溶出包装材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、まず、請求項1に係る発明は、少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライラミネーション用接着剤において、該主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするドライラミネーション用接着剤である。

【0008】請求項2に係る発明は、上記請求項1に係る発明において、前記主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルレジンからなるドライラミネーション用接着剤である。

【0009】請求項3に係る発明は、上記請求項1、又は請求項2に係る発明において、前記グリコール類は、C_nH_{2n}(OH)₂(n=2~20)、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリブロピレ

ングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであるドライラミネーション用接着剤である。

【0010】請求項4に係る発明は、上記請求項1乃至3のいずれか1項に係るドライラミネーション用接着剤において、前記ジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートであるドライラミネーション用接着剤である。

【0011】請求項5に係る発明は、少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライラミネーション用接着剤において、該主剤が、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルジオールレジンを1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするドライラミネーション用接着剤である。

【0012】請求項6に係る発明は、少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤において、該主剤がダイマー脂肪酸またはその水素添加体あるいはそれらのエステル化合物や誘導体からなる群より選ばれた1乃至2種の脂肪酸類と1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルジオールレジンを1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤が、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなる群より選ばれた1乃至2種からなることを特徴とするラミネート用接着剤である。

【0013】請求項7に係る発明は、上記請求項5又は6に係るドライラミネーション用接着剤において、前記グリコール類は、 $C_n H_{2n} (OH)_2$ ($n = 2 \sim 20$)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであるドライラミネーション用接着剤である。

【0014】請求項8に係る発明は、上記請求項5乃至7のいずれか1項に係るドライラミネーション用接着剤において、前記ジイソシアネート類は、イソホロンジイ

ソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートであるドライラミネーション用接着剤である。

【0015】請求項9に係る発明は、請求項5乃至8のいずれか1項に係るラミネート用接着剤において、前記主剤の成分として、さらに芳香族ジカルボン酸またはそのエステル化合物あるいはその誘導体からなる群より選ばれた1乃至2種の芳香族ジカルボン酸類を含むラミネート用接着剤である。

【0016】請求項10に係る発明は、上記請求項5乃至9のいずれか1項に係るドライラミネーション用接着剤において、上記請求項5又は請求項6に記載されたポリエステルジオールレジンとポリエステルウレタンジオールレジンを適当な配合比で混合したものを主剤とし、同請求項5又は請求項6に記載された硬化剤を用いたドライラミネーション用接着剤である。

【0017】請求項11に係る発明は、上記請求項1乃至10のいずれか1項に係るラミネート用接着剤を用いて、紙、プラスチックフィルム、各種蒸着フィルム、アルミ箔等から選ばれた少なくとも2種類乃至それ以上をラミネートして積層したことを特徴とする積層包装材料である。

【0018】請求項12に係る発明は、上記請求項11に係る積層包装材料において、金属乃至金属化合物を蒸着したプラスチックフィルムまたは金属箔からなるバリア一層を積層ラミネートした積層包装材料であり、該積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して0.5ml/cm²以上の水を充填して密封、80~140℃の加熱処理を10~120分間施した際に、水中に溶出する物質が2.0μg/ml以下である積層包装材料である。

【0019】請求項13に係る発明は、上記請求項11に係る積層包装材料において、金属乃至金属化合物を蒸着したプラスチックフィルムまたは金属箔からなるバリア一層を積層ラミネートした積層包装材料であり、該積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して0.5ml/cm²以上の水を充填して密封、40~80℃の加熱処理を30~120分間施した際に、水中に溶出する物質が0.5μg/ml以下である積層包装材料である。

【0020】請求項14に係る発明は、上記請求項11乃至13のいずれか1項に係る積層包装材料を、食品、飲料、医薬品、あるいは電子機器部品等を包装する低溶出包装体の形成用材料として用いて作成したことを特徴とする包装袋である。

【0021】【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を説明す

る。まず、本発明のラミネート用接着剤を用いた包装体の構成例から説明すると、図1に示すように、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)(10)にアルミニウム箔層(50)が積層されたその面に、シーラント層となる無延伸ポリプロピレン(以下CPPと略す)フィルム等からなる第2基材(40)を、本発明のラミネート用接着剤からなる接着剤層(1a)を介してラミネートした包装材料(5)があり、この第2基材(40)面が包装体の内側となり、内容物あるいは内容液が触れる面である。なお上記包装材料(5)のうちのアルミニウム箔層(50)は食品、飲料、医薬品等に対する外気の酸素、水蒸気のバリア層である。

【0022】また、図2に示すように、PETフィルム等からなる第1基材(10)に、本発明のラミネート用接着剤からなる接着剤層(1a)を介してセラミック蒸着フィルム(30)をラミネートし、さらにそのセラミック蒸着フィルム(30)のセラミック蒸着層(30b)面に、上記と同様のラミネート用接着剤層(1a)を介してシーラント層となるLDPEフィルム等からなる第2基材(40)をラミネートした包装材料(5)とすることもできる。なおこの包装材料(5)のうちのセラミック蒸着フィルム(30)は、内容物である食品、飲料および医薬品等に対する外気の酸素、水蒸気のガスバリア層とするもので、前記事例のアルミニウム箔層(50)が不透明であるのに対し透明な包装材料(5)とするものである。またセラミック蒸着層(30b)の材料としてはSiO₂、SiOあるいはAl₂O₃、AlOなどが一般的に用いられる。

【0023】上記で得られる包装材料(5)を用いて食品、飲料および医薬品等の包装体とすることによって、ラミネート用接着剤層(1a)より溶出される低分子量物質の少ない低溶出包装体とすることができます。

【0024】次いで、同じ図1に示すように、アルミ蒸着が施されたポリエチレンテレフタレート(以下VMPETと略す)(10)及び延伸ナイロン(以下ONYと略す)(20)フィルム等からなる第1基材にアルミニウム箔層(50)が積層されたその面に、シーラント層となる無延伸ポリエチレン(以下LDPEと略す)フィルム等からなる第2基材(40)を、本発明のラミネート用接着剤からなる接着剤層(1a)を介してラミネートした包装材料(5)があり、この第2基材(40)面が包装体の内側となり、電子機器部品等が触れる面である。なお上記包装材料(5)のうちのアルミニウム箔層(50)は、電子機器部品等に対する外気の酸素、水蒸気のバリア層である。

【0025】さらに、同じ図2に示すように、PETフィルム等からなる第1基材(10)に、本発明のラミネート用接着剤からなる接着剤層(1a)を介してセラミック蒸着フィルム(30)をラミネートし、さらにそのセラミック蒸着フィルム(30)のセラミック蒸着層

(30b)面に、上記と同様のラミネート用接着剤層(1a)を介してシーラント層となるLDPEフィルム等からなる第2基材(40)をラミネートした包装材料(5)とすることもできる。なおこの包装材料(5)構成のセラミック蒸着フィルム(30)は、内容物である電子機器部品等に対する外気の酸素、水蒸気のガスバリア層とするもので、前記事例のアルミニウム箔層(50)が不透明であるのに対し透明な包装材料(5)とするものである。また、セラミック蒸着層(30b)の材料としてはSiO₂、SiOあるいはAl₂O₃、AlOなどが一般的に用いられる。

【0026】上記で得られる包装材料(5)を用いて電子機器部品等の包装体とすることによって、透明でガスバリア性に優れ、ラミネート用接着剤層(1a)から溶出される低分子量物質の少ない低溶出包装体とすることができます。

【0027】図3に示すように、セラミック蒸着フィルム(30)としてはPET、PBT、PEN、ONY、OPP、EVOH、PVOH、LDPE、LLDPEおよびCPPフィルム等からなるフィルム基材(30a)面のセラミック蒸着層(30b)上に折り曲げ等に強くするためにゾル・ゲルコート層(30c)を設けたものを用いることができる。

【0028】本発明のドライラミネーション用の接着剤は、ポリエステルジオール系を主剤としたドライラミネート用接着剤、ポリエステルウレタンジオール系を主剤としたドライラミネート用接着剤およびそれら2種類を適当な配合比で混合したものと主剤としたドライラミネート用接着剤である。

【0029】本発明のドライラミネーション用接着剤は、主剤と硬化剤からなり、まず主剤として、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と必要に応じて使用される芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種と、1乃至2種のグリコール類との反応によりできるポリエステルジオールレジンからなり、前記硬化剤はトリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、もしくは該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種からなることを特徴とする。

【0030】上記芳香族ジカルボン酸としては、テレタル酸、イソフタル酸、フタル酸をもちいることができる。ただしダイマー脂肪酸類および、またはそのエステル類と併用することが不可欠で、前記フタル酸類との2つの混合体でもよく適官接着性等を考慮して選定できるものである。

【0031】また、上記酸類とそのエステル類から選ばれた成分(単体もしくは混合体)と反応してポリエステルジオールレジンとするグリコール類は、C_nH_{2n}(OH)₂(n=2~20、好ましくはn=2~10)、ジェチレングリコール、ジブロピレングリコ-

ル、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールのなかから1乃至2種を適宜選定できるものである。

【0032】上記のように、反応させる各材料をそれ多くても2種以下で、できるだけ少なくすることにより、副生成物の発生を少なくすることができ、よって低分子量物質の発生を防止できる。

【0033】次に、硬化剤としては、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体で、このジイソシアネート類は単体もしくは混合体で用いる。また該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体であってもよい。このジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートのなかから適宜選定できるものであり、例えば、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体、トリレンジイソシアネートのビューレット体等とすることができます。

【0034】以上のように主剤と硬化剤の組成および数を限定制限したドライラミネーション用接着剤とすることによって、低分子量物質の溶出の少ないドライラミネーション用接着剤とすることができます。

【0035】本発明のドライラミネーション用接着剤は、主剤と硬化剤からなり、まず主剤Lとして、芳香族カルボン酸、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種の化合物と、グリコール類のうちの1乃至2種との反応によりできるポリエステルジオールレジンを、1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤はトリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、もしくは該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種からなることを特徴とする。

【0036】上記芳香族カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸を用いることができる。ただしダイマー脂肪酸類および、またはそのエステル類と併用することが不可欠で、前記フタル酸類との混合体でもよく適官接着性等を考慮して選定できるものである。

【0037】また、上記酸類とそのエステル類から選ばれた成分（単体もしくは混合体）と反応してポリエステルジオールレジンとするグリコール類は、C_nH_{2n}(OH)₂ (n=2~20、好ましくはn=2~1

0)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの中から1乃至2種を適宜選定できるものである。

【0038】ポリエステルジオールレジンを伸長するジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートの中から1乃至2種を適宜選定できる。

【0039】上記のように、反応させる各材料をそれ多くても2種以下でできるだけ少なくすることにより、副生成物の発生を少なくすることができ、よって低分子量物質の発生を防止できる。

【0040】次に、硬化剤としては、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体で、このジイソシアネート類は単体もしくは混合体で用いる。また該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体であってもよい。このジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートのなかから適宜選定できるものであり、例えば、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体、トリレンジイソシアネートのビューレット体等とすることができます。

【0041】以上のように主剤と硬化剤の組成および数を限定制限したドライラミネーション用接着剤とすることによって、低分子量物質の溶出の少ないドライラミネーション用接着剤とすることができます。

【0042】本発明のドライラミネーション用接着剤は、主剤と硬化剤からなり、まず主剤として、芳香族カルボン酸、ダイマー脂肪酸類とそのエステル化合物から選ばれた1乃至2種の化合物と、グリコール類のうちの1乃至2種との反応によりできるポリエステルジオールレジンと、それを1乃至2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンとを適當な配合比で混合したものからなり、前記硬化剤はトリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体、もしくは該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体から選ばれた1乃至2種からなることを特徴とする。

11

【0043】上記芳香族カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸を用いることができる。ただしダイマー脂肪酸類および、またはそのエステル類と併用することが不可欠で、前記フタル酸類との混合体でもよく適宜接着性等を考慮して選定できるものである。

【0044】また、上記酸類とそのエステル類から選ばれた成分（単体もしくは混合体）と反応してポリエステルジオールレジンとするグリコール類は、 C_nH_{2n} (OH)₂ ($n=2 \sim 20$ 、好ましくは $n=2 \sim 10$)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールのなかから1乃至2種を適宜選定できるものである。

【0045】ポリエステルジオールレジンを伸長するジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートのなかから1乃至2種を適宜選定できる。

【0046】上記のように、反応させる各材料をそれぞれ多くても2種以下でできるだけ少なくすることにより、副生成物の発生を少なくすることができ、よって低分子量物質の発生を防止できる。

【0047】次に硬化剤としては、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体で、このジイソシアネート類は単体もしくは混合体で用いる。また該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体であってもよい。このジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートのなかから適宜選定できるものであり、例えば、トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体、トリレンジイソシアネートのビューレット体等とすることができる。

【0048】以上のように、主剤と硬化剤の組成および数を限定制限したドライラミネーション用接着剤とすることによって、低分子量物質の溶出の少ないドライラミネーション用接着剤とすることができます。

【0049】また、本発明の接着剤は、ポリエステルウレタンジオールレジンを主剤としたドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤、ポリエステルジオール

レジンを主剤としたドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤、およびそれら2種類を適当な配合比で混合したものを主剤としたドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤である。

【0050】本発明のドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤は、主剤と硬化剤からなり、まず主剤としては、ダイマー脂肪酸類またはその水素添加体あるいはそれらのエステル化合物や誘導体からなる群より選ばれる、1または2種の脂肪酸類と1または2種のグリコール類との反応により生成されるポリエステルジオールレジンを1または2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジンからなり、前記硬化剤がトリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体または該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなる群より選ばれた1または2種のイソシアネート類からなることを特徴とするドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤である。また、上記のポリエステルジオールレジンを主剤とすることを特徴とするドライあるいはノンソルベント用接着剤も本発明のひとつである。

【0051】また、本発明の接着剤は、主剤の成分として、さらに芳香族ジカルボン酸またはそのエステル化合物あるいはその誘導体からなる群より選ばれる、1または2種の芳香族ジカルボン酸類を含むことを特徴とする前記載のラミネート用接着剤である。

【0052】上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を用いることができる。ただしダイマー脂肪酸類またはその水素添加体あるいはそれらのエステル化合物や誘導体と併用することが不可欠で、適宜接着性等を考慮して選定できるものである。

【0053】上記脂肪酸類と芳香族酸類またはそのエステル化合物あるいはその誘導体から選ばれた成分（単体もしくは混合体）と反応してポリエステルジオールレジンとするグリコール類は、 C_nH_{2n} (OH)₂ ($n=2 \sim 10$)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ1, 2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの中から1または2種を適宜選定できるものである。

【0054】上記のように、反応させる材料はそれぞれ多くても2種類で、できるだけ少ない組み合わせにすることにより副生成物の発生を少なくすることができ、よって低分子量物質の発生を防止できるものである。

【0055】次に、硬化剤としては、トリメチロールプロパンのジイソシアネート類付加体で、このジイソシア

ネット類は単体もしくは混合体で用いる。また該ジイソシアネート類のビューレット体もしくは三量体であってもよい。このジイソシアネート類および前記ポリエステルジオールレジンの伸長剤として使用可能なジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートのなかから適宜選定できるものであり、硬化剤の例を挙げればトリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体、イソホロンジイソシアネートの三量体等とすることができる。

【0056】以上のように、主剤と硬化剤の組成、および数を限制したドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤とすることによって、低分子量物質の溶出の少ないドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤とすることができます。

【0057】本発明のラミネート用接着剤を用いて、金属ないし金属化合物を蒸着したプラスチックフィルムまたは金属箔からなるバリアー層を、ラミネートした積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して $0.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^2$ 以上の水を充填して密封、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ の加熱処理を $10 \sim 120$ 分間施した際、水中に溶出する物質が $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下である、食品または飲料あるいは医薬品用の包装袋として使用される。

【0058】また、本発明のラミネート用接着剤を用いて、金属ないし金属化合物を蒸着したプラスチックフィルムまたは金属箔からなるバリアー層を、ラミネートした積層包装材料をパウチ状に形成し、そのパウチ内表面積に対して $0.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^2$ 以上の水を充填して密封、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の加熱処理を $30 \sim 120$ 分間施した際、水中に溶出する物質が $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下である、電子機器部品用の包装袋として使用される。

【0059】上記に示したドライラミネート用接着剤を用いた場合には図4に示すように、例えば第1基材(10、20)にグラビアロール(62)によりドライラミネート用接着剤(1)を塗布するグラビア方式によって $1.0 \sim 5.0 \text{ g}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し、好ましくはスムージングロール(60)によって平滑化し乾燥する。乾燥直後で接着剤表面が未硬化で多少粘着性を帶びている段階で、第2基材(40)あるいは上記セラミック蒸着フィルム(30)を加圧接着するものであり、第2基材(40)はニーラム法で樹脂を製膜しラミネートすることも可能である。

【0060】

【実施例】次に、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0061】下記1)～14)の14種類の組成からな

る、ポリエステルジオールレジン系のドライラミネート用接着剤を試作した。

1) 主剤：テレフタル酸、ダイマー酸とエチレングリコール、1, 4-ブタジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体

2) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1, 6-ヘキサンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体

10 3) 主剤：ダイマー酸と1, 4-ブタジオール、ネオペンチルグリコールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体 4) 主剤：イソフタル酸ジメチル、ダイマー酸とヘキシレングリコールとのポリエステルレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

5) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：キシリレンジイソシアネートの三量体

20 6) 主剤：テレフタル酸、ダイマー酸とダイマー酸還元グリコール、1, 6-ヘキサンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体

7) 主剤：ダイマー酸と3-メチルベンタジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート付加体との混合物

30 8) 主剤：水素添加ダイマー酸とエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

9) 主剤：水素添加ダイマー酸とエチレングリコールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネートの三量体。

10) 主剤：ダイマー酸とエチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸とのポリエステルジオールレジン

40 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体

11) 主剤：2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、ダイマー酸と2-メチル-1, 3-プロパンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

12) 主剤：2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸、ダイマー酸とプロピレングリコールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

13) 主剤：ビフェニルジカルボン酸ジメチル、ダイマー酸と1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

14) 主剤：ビフェニルジカルボン酸ジメチル、テレタル酸、ダイマー酸とエチレングリコール、3-メチルベンタンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

【0062】<実施例1>まず、図1に示すように、第1基材(10)として厚さ12μmのPETの片面に、厚さ9μmのアルミニウム箔層(50)を積層したそのアルミニウム箔層(50)面に、グラビア法にて上記で得られた1)から14)の14種類のドライラミネート用接着剤をそれぞれ平均2.5g/m²の塗布量で塗布、乾燥して接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ60μmのCPPフィルムを第2基材(40)として加圧接着して包装材料(5)を得た。

【0063】<実施例2>上記で得られた1)から14)の14種類のドライラミネート用接着剤を、図2に示すように、厚さ12μmのPETフィルムにグラビア法により平均3.5g/m²の塗布量で塗布、乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ15μmのONyフィルムを基材フィルム(30a)としたセラミック蒸着フィルム(30)の基材フィルム(30a)面を加圧接着し、さらにセラミック蒸着フィルム(30)のA12O3からなるセラミック蒸着層(30b)面に上記1)から14)のドライラミネート用接着剤をそれぞれ同様に塗布乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ60μmのLDPEフィルムを第2基材(40)として加圧接着して包装材料(5)を得た。

【0064】<実施例3>また、図1に示すように、第1基材(10, 20)として厚さ12μmのVMPETと25μmのONyラミネート品の片面に、グラビア法にて平均3.5g/m²の塗布量で塗布、乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ9μmのアルミニウム箔を積層してアルミニウム箔層(50)とし、さらにそのアルミニウム箔層(50)面に、グラビア法にて上記で得られた1)から14)の14種類のドライラミネート用接着剤をそれぞれ平均3.0g/m²の塗布量で塗布、乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ80μmのLDPEフィルムを第2基材(40)として溶融押し出し、加圧接着して包装材料(5)を得た。

【0065】<実施例4>上記で得られた1)から14)の14種類のドライラミネート用接着剤を、図2に示すように、厚さ12μmのPETフィルムにグラビア法により平均3.0g/m²の塗布量で塗布、乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上に厚さ15μm

のONyフィルムを基材フィルム(30a)としたセラミック蒸着フィルム(30)の基材フィルム(30a)面を加圧接着し、さらにセラミック蒸着フィルム(30)のA12O3からなるセラミック蒸着層(30b)面に、上記1)から14)のドライラミネート用接着剤をそれぞれ同様に塗布乾燥し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上に厚さ80μmのLDPEフィルムを第2基材(40)として加圧接着して包装材料(5)を得た。

10 【0066】<実施例5>実施例2におけるセラミック蒸着フィルム(30)にポリビニルアルコールをマトリクスとし、アルコキシシランとの(架橋反応)ハイブリット化によるゾル・ゲルコート層(30c)を施したものとした以外は、実施例2と同様の操作により図3に示すような包装材料(5)を得た。

【0067】<実施例6>実施例2におけるセラミック蒸着フィルム(30)の代わりに厚さ15μmのONyフィルムとした以外は、実施例2と同様の操作により包装材料(図示せず)を得た。

20 【0068】<実施例7>実施例4におけるセラミック蒸着フィルム(30)にポリビニルアルコールをマトリクスとし、アルコキシシランとの(架橋反応)ハイブリット化によるゾル・ゲルコート層(30c)を施したものとした以外は、実施例4と同様の操作により図3に示すような包装材料(5)を得た。

【0069】<実施例8>実施例4におけるセラミック蒸着フィルム(30)の代わりに厚さ15μmのONyフィルムとした以外は、実施例4と同様の操作により包装材料(図示せず)を得た。

30 【0070】<比較例1>ドライラミネート用接着剤をポリエステル系LX-747A/KX-75(大日本インキ化学工業社製)とした以外は、実施例1と同様の材料や操作によって図1に示すような構成の積層体(5)を得た。

【0071】<比較例2>比較例1で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例2と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

40 【0072】<比較例3>ドライラミネート用接着剤をポリエステル系TM-210/ADN-401B(東洋モートン社製)とした以外は、実施例3と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の積層体(5)を得た。

【0073】<比較例4>比較例3で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例4と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

50 【0074】<比較例5>比較例1で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例5と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)

を得た。

【0075】<比較例6>比較例1で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例6と同様の材料と操作により包装材料（図示せず）を得た。

【0076】<比較例7>比較例3で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例7と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料（5）を得た。

【0077】<比較例8>比較例3で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例8と同様の材料と操作により包装材料（図示せず）を得た。 10

【0078】<実験結果>上記実施例1、2、5、6および比較例1、2、5、6で得られた積層体（5）を、シーラント層となる第2基材（40）面を内側として、内表面積300cm²の包装体（袋）とし、内容物として水を200ml封入密封し120℃、60分の加圧加熱処理を施した。これらの包装体の評価として、処理後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液一液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った。その結果を実施例、比較例として表1に示した。 20

【0079】

【表1】

	GS-MS (ピーク面積値)	比較例1,2,5,6													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
実施例1 (とする)	1.0	1.22	0.12	1.13	1.38	0.14	0.08	0.04	0.01	0.02	0.03	0.12	0.03	0.05	60.66
実施例2	1.63	1.70	0.22	1.58	1.89	0.36	0.20	0.08	0.02	0.05	0.07	0.26	0.06	0.13	89.72
実施例5	1.30	1.38	0.15	1.33	1.51	0.24	0.11	0.06	0.02	0.04	0.06	0.21	0.05	0.11	77.70
実施例6	1.88	2.10	0.40	1.78	2.16	0.50	0.22	0.10	0.05	0.10	0.08	0.46	0.08	0.18	120.22

※最大のピーク面積値(2.16)で約112μg/ml

表1

【0080】上記実施例3、4、7、8および比較例3、4、7、8で得られた積層体（5）を、シーラント層となる第2基材（40）面を内側として内表面積3200cm²の包装体（袋）とし、内容物として水を1000ml封入密封し40℃、7日間放置した。これらの包装体の評価として、保存後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液一液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った。その結果を実施例、比較例として表2に示した。 40

【0081】

【表2】

GS-MS (ピーク面積値)															比較接着剤
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
実施例3 (とする)	1.0	1.15	0.08	1.08	1.22	0.12	0.07	0.04	0.01	0.02	0.02	0.10	0.02	0.03	52.40
実施例4	1.42	1.63	0.19	1.55	1.70	0.33	0.18	0.07	0.02	0.05	0.05	0.22	0.05	0.09	77.63
実施例7	1.18	1.30	0.11	1.21	1.38	0.20	0.09	0.05	0.01	0.03	0.03	0.16	0.04	0.07	66.71
実施例8	1.76	2.00	0.32	1.59	2.04	0.43	0.19	0.10	0.04	0.08	0.07	0.38	0.06	0.12	98.65

※最大のピーク面積値(2.00)で約0.6μg/ml

表2

【0082】上記表1、2より、本発明の一実例である1)から14)の組成のドライラミネート用接着剤を使用した実施例1～8に対して、従来のドライラミネート用接着剤を用いた比較例1～8での包装体では、低分子量物質の溶出がいずれも多くなっていた。また、第1基材(10, 20)と第2基材(40)の間にアルミニウム箔層(50)を積層した実施例1、3およびセラミック蒸着フィルム(30)からなるガスバリア層を積層した実施例2、4、5、7と通常のフィルムを積層した実施例6、8を比較すると、ガスバリア層が低分子量物質溶出の低下に貢献しているものであった。

【0083】次に、上記に記したノンソルベントラミネート用接着剤を用いる場合には、加温することによって

低粘度化させ、例えば第1基材に1.0～3.0g/m²の塗布量で塗布し、接着剤表面が未硬化で多少粘着性を帯びている段階で、第2基材あるいは上記セラミック蒸着フィルムを加压接着するものであり、第2基材は二ラム法でラミネートすることも可能である(図示せず)。

【0084】下記15)～18)の4種類の組成からなるポリエステルジオールレジン系のノンソルベントラミネート用接着剤を試作した。

10 15) 主剤: テレフタル酸、ダイマー酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤: トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体

16) 主剤: イソフタル酸、ダイマー酸と1,6-ヘキサンジオールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤: トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体

17) 主剤: ダイマー酸と1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールとのポリエステルジオールレジン

20 硬化剤: イソホロンジイソシアネートの三量体

18) 主剤: イソフタル酸ジメチル、ダイマー酸とヘキシリエングリコールとのポリエステルジオールレジン 硬化剤: イソホロンジイソシアネートの三量体

【0085】<実施例9>上記で得られた15)から18)の4種類のノンソルベントラミネート用接着剤を、第1基材として厚さ12μmのPETフィルムを基材としたゾル・ゲルコート層を有するセラミック蒸着フィルムのコート面に平均2.0g/m²の塗布量で塗布、接着剤表面がまだ粘着状態時に、厚さ15μmのONYフィルムを積層する。そのONYフィルム面に上記15)から18)の4種類のノンソルベントラミネート用接着剤をそれぞれ平均2.0g/m²の塗布量で塗布、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上から厚さ60μmのCPPフィルムを第2基材として加压接着して包装材料を得た(図示せず)。

【0086】<実施例10>上記で得られた15)から18)の4種類のノンソルベントラミネート用接着剤を厚さ12μmのPETフィルムに平均2.0g/m²の塗布量で塗布、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上に厚さ15μmのONYフィルムを基材としたゾル・ゲルコート層を有するセラミック蒸着フィルムのコート面を加压接着し、さらにONY面に上記15)から18)のノンソルベントラミネート用接着剤をそれぞれ同様に塗布し、接着剤表面がまだ粘着状態時に、その上に厚さ60μmのCPPフィルムを第2基材として加压接着して包装材料を得た。

【0087】<比較例9>ノンソルベントラミネート用接着剤をポリエステル系AD-N401A/B(東洋モートン社製)とした以外は、実施例9と同様の材料や操作によって積層体を得た。

【0088】<比較例10>比較例9で使用したノンソルベントラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例10と同様の材料と操作により包装材料を得た。

【0089】<実験結果>上記実施例9、10および比較例9、10で得られた積層体をシーラント層となる第2基材面を内側として内表面積300cm²の包装体(袋)とし、内容物として水を200ml封入密封し120℃、60分の加圧加熱処理を施した。これらの包装*

表3

	対象接着剤					比較例9,10 (ピーク面積)
	15	16	17	18	比較接着剤	
	実施例9	1.0 (とする)	0.02	0.04	0.07	52.38
実施例10	1.33	0.10	0.18	0.34	75.62	

* 最大のピーク面積値(1.33)で約1.0μg/ml

【0091】上記表3より、本発明の一実例である15)から18)の組成のノンソルベントラミネート用接着剤を使用した実施例9、10に対して、従来ノンソルベントラミネート用接着剤を用いた比較例9、10の包装体では、低分子量物質の溶出がいずれも多くなっていた。また、第1基材と第2基材の間にセラミック蒸着フィルムからなるガスバリア層を積層した実施例10と第1基材にセラミック蒸着フィルム装備した実施例9の場合、中間のガスバリア層が低分子量物質溶出の低下に貢献しているものであった。

【0092】次に、下記19)～32)の14種類の組成からなるポリエステルウレタンジオールレジン系のドライラミネーション用接着剤を試作した。

19) 主剤：テレフタル酸、ダイマー酸とエチレングリコール、1,4-ブタジオールとのポリエステル化合物とイソホロンジイソシアネートとからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

20) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1,6-ヘキサンジオールとのポリエステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体

21) 主剤：ダイマー酸と1,4-ブタジオール、ネオペンチルグリコールとのポリエステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

22) 主剤：イソフタル酸ジメチル、ダイマー酸とヘキシリレンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンの

*体の評価として、処理後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液-液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った。その結果を実施例、比較例として表3に示した。

【0090】

【表3】

- キシリレンジイソシアネート付加体
23) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールとのポリエステル化合物とキシリレンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体
24) 主剤：テレフタル酸、ダイマー酸とダイマー酸還元グリコール、1,6-ヘキサンジオールとのポリエステル化合物とトリレンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加体
25) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1,6-ヘキサンジオールのポリエステル化合物とジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体
26) 主剤：ダイマー酸とエチレングリコールとのポリエステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体
27) 主剤：ダイマー酸とエチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸とのポリエステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体
28) 主剤：ダイマー酸と3-メチルペンタジオールとのポリエステル化合物とジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体
29) 主剤：2,6-ナフタレンジカルボン酸メチル、水素添加ダイマー酸と1,4-ブタジオールのポリエ

ステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体

30) 主剤：2, 6-ナフタレンジカルボン酸メチル、ダイマー酸とエチレングリコール、2-メチル-1, 3-ブロバンジオールとのポリエステル化合物とイソホロンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

31) 主剤：2, 6-ナフタレンジカルボン酸メチル、ダイマー酸とエチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸とのポリエステル化合物と水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート付加体

32) 主剤：ビフェニルジカルボン酸ジメチル、ダイマー酸とネオペンチルグリコールとのポリエステル化合物とイソホロンジイソシアネートからなるポリエステルウレタンジオールレジン 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体

【0093】<実施例11>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いて、実施例1と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0094】<実施例12>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例2と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0095】<実施例13>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例3と同様の材料と操作により図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0096】<実施例14>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例4と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0097】<実施例15>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いて、実施例5と同様の材料や操作によって、図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0098】<実施例16>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例6と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0099】<実施例17>上記で得られた19)から32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例7と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0100】<実施例18>上記で得られた19)から

32)の14種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例8と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0101】<比較例11>ドライラミネート用接着剤をポリエステルウレタンジオールレジン系のA-515/A-50(武田薬品工業社製)とした以外は、実施例11と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の積層体(5)を得た。

【0102】<比較例12>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例12と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0103】<比較例13>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例13と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0104】<比較例14>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例14と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0105】<比較例15>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例15と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0106】<比較例16>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例16と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0107】<比較例17>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例17と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0108】<比較例18>比較例11で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例18と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。--

【0109】<実験結果>上記実施例11、12、15、16および比較例11、12、15、16で得られた積層体(5)をシーラント層となる第2基材(40)面を内側として、内表面積300cm²の包装体(袋)とし、内容物として水を200ml封入密封し120

40℃、60分の加圧加熱処理を施した。これらの包装体の評価として、処理後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液-液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った。その結果を実施例、比較例として、表4に示した。

【0110】

【表4】

表4

	対象接着剤	GS-MS (ピーカ面積値)										比較例11,12,15,16			
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
実施例11	1.0 (とする)	1.12	0.66	1.40	1.44	0.06	0.11	0.01	0.01	0.13	0.06	0.10	0.08	0.06	40.94
実施例12	1.58	1.69	0.82	1.66	1.94	0.12	0.29	0.03	0.02	0.28	0.15	0.24	0.18	0.11	57.13
実施例15	1.35	1.41	0.75	1.53	1.50	0.09	0.17	0.02	0.01	0.24	0.13	0.20	0.14	0.11	51.25
実施例16	1.98	2.01	1.23	2.09	2.28	0.18	0.38	0.06	0.04	0.46	0.19	0.39	0.22	0.16	81.32

※ 最大のピーカ面積値(2.28)で約 1.5 μg/ml

表5

	対象接着剤	GS-MS (ピーカ面積値)										比較例13,14,17,18			
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
実施例13	1.0 (とする)	1.06	0.52	1.12	1.22	0.03	0.06	0.01	0.01	0.10	0.04	0.06	0.05	0.03	35.66
実施例14	1.47	1.50	0.73	1.56	1.70	0.07	0.16	0.02	0.02	0.18	0.11	0.20	0.12	0.05	52.37
実施例17	1.20	1.25	0.66	1.29	1.38	0.04	0.09	0.01	0.01	0.15	0.09	0.12	0.08	0.04	44.17
実施例18	1.72	1.81	1.04	1.88	2.04	0.11	0.17	0.04	0.03	0.27	0.12	0.25	0.19	0.10	74.30

※ 最大のピーカ面積値(2.04)で約 0.4 μg/ml

【0111】上記実施例13、14、17、18および40
比較例13、14、17、18で得られた積層体（5）
をシーラント層となる第2基材（40）面を内側とし
て、内表面積3200cm²の包装体（袋）とし、内容
物として水を1000ml封入密封し40℃、7日間放
置した。これらの包装体の評価として、保存後室温まで
放冷し、内容物である水を有機溶媒で液-液抽出あるいは
固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロ
マトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測
定を行った。その結果を実施例、比較例として表5に示
した。

【0113】上記表4、5より、本発明の一実例である
19)から32)の組成のドライラミネート用接着剤を
使用した実施例11～18に対して、従来のドライラミ
ネート用接着剤を用いた比較例11～18での包装体では、
低分子量物質の溶出がいずれも多くなっていた。また、
第1基材（10、20）と第2基材（40）の間に
アルミニウム箔層（50）を積層した実施例11、13
およびセラミック蒸着フィルム（30）からなるガスバ
リア層を積層した実施例12、14、15、17と通常

のフィルムを積層した実施例16、18を比較すると、ガスバリア層が低分子量物質溶出の低下に貢献しているものであった。

【0114】さらに、下記33)～36)の4種類の組成からなるポリエステル系とポリエステルウレタン系混合のドライラミネート用接着剤を試作した。

33) 主剤：イソフタル酸、ダイマー酸と1, 6-ヘキサンジオールからなるポリエステルジオールレジンとダイマー酸とエチレングリコールからなるポリエステル化合物をイソホロンジイソシアネートで伸長したポリエステルウレタンジオールレジンの混合物 硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

34) 主剤：ダイマー酸とエチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなるポリエステルジオールレジンとダイマー酸とエチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸からなるポリエステル化合物を水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートで伸長したポリエステルウレタンジオールレジンの混合物 硬化剤：ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体

35) 主剤：ダイマー酸とプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールからなるポリエステルジオールレジンとテレフタル酸、ダイマー酸とエチレングリコールからなるポリエステル化合物をイソホロンジイソシアネートで伸長したポリエステルウレタンジオールレジンの混合物 硬化剤：イソホロンジイソシアネートの三量体

36) 主剤：2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、ダイマー酸と1, 4-ブタンジオールからなるポリエステルジオールレジンとダイマー酸とエチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸からなるポリエステル化合物を水素添加キシリレンジイソシアネートで伸長したポリエステルウレタンジオールレジンの混合物 硬化剤：トリメチロールプロパンのキシリレンジイソシアネート付加体

【0115】<実施例19>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いて、実施例1と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0116】<実施例20>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例2と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0117】<実施例21>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いて、実施例3と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0118】<実施例22>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例4と同様の材料と操作により図2の側断面図に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0119】<実施例23>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例5と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0120】<実施例24>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例6と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0121】<実施例25>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例7と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0122】<実施例26>上記で得られた33)から36)の4種類のドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例8と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0123】<比較例19>主剤としてアジピン酸と1, 6-ヘキサンジオールからなるポリエステルジオールレジンとイソフタル酸、テレフタル酸とエチレングリコール、ネオペンチルグリコールからなるポリエステルジオールレジンをキシリレンジイソシアネートで伸長したポリエステルウレタンジオールレジンとを混合し、シランカップリング剤さらにエポキシレジンを含んだものを用い、硬化剤としてトリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートからなるドライラミネート用接着剤を使用して実施例17と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0124】<比較例20>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例20と同様の材料と操作により図2の側断面図に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0125】<比較例21>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例21と同様の材料や操作によって、図1に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0126】<比較例22>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例22と同様の材料と操作により図2に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0127】<比較例23>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例23と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0128】<比較例24>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例24と同様の材料と操作により包装材料(図示せず)を得た。

【0129】<比較例25>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例25と同様の材料と操作により図3に示すような構成の包装材料(5)を得た。

【0130】<比較例26>比較例19で使用したドライラミネート用接着剤を用いた以外は、実施例26と同様の材料と操作により包装材料（図示せず）を得た。

【0131】<実験結果>上記実施例19、20、23、24および比較例19、20、23、24で得られた積層体（5）をシーラント層となる第2基材（40）面を内側として、内表面積300cm²の包装体（袋）とし、内容物として水を200ml封入密封し1*

*20°C、60分の加圧加熱処理を施した。これらの包装体の評価として、処理後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液一液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った。その結果を実施例、比較例として表6に示した。

【0132】

【表6】

表6

	対象接着剤					比較例19,20,23,24	
	GC-MS (ピーク面積)						
	33	34	35	36			
実施例19	1.0 (とする)	0.03	0.05	0.07	48.60		
実施例20	1.20	0.07	0.12	0.16	63.77		
実施例23	1.06	0.05	0.08	0.10	53.65		
実施例24	1.27	0.14	0.19	0.30	88.51		

※最大のピーク面積値(1.27)で約0.8μg/ml

【0133】上記実施例21、22、25、26および比較例21、22、25、26で得られた積層体（5）をシーラント層となる第2基材（40）面を内側として、内表面積3200cm²の包装体（袋）とし、内容物として水を1000ml封入密封し40°C、7日間放置した。これらの包装体の評価として、保存後室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液一液抽出あるいは

※は固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定をおこなった。その結果を実施例、比較例として表7に示した。

【0134】

【表7】

表7

	対象接着剤					比較例21,22,25,26	
	GC-MS (ピーク面積)						
	33	34	35	36			
実施例21	1.0 (とする)	0.01	0.02	0.04	35.55		
実施例22	1.08	0.03	0.08	0.13	50.24		
実施例25	1.02	0.02	0.03	0.07	44.48		
実施例26	1.16	0.08	0.16	0.28	64.77		

※最大のピーク面積値(1.16)で約0.5μg/ml

【0135】上記表6、7より、本発明の一実例である33)から36)の組成のドライラミネート用接着剤を使用した実施例19~26に対して、従来のドライラミネート用接着剤を用いた比較例17~24での包装体では、低分子量物質の溶出がいずれも多くなっていた。また、第1基材(10、20)と第2基材(40)の間にアルミニウム箔層(50)を積層した実施例19、21およびセラミック蒸着フィルム(30)からなるガスバリア層を積層した実施例20、22、23、25と通常

のフィルムを積層した実施例24、26を比較すると、ガスバリア層が低分子量物質溶出の低下に貢献しているものであった。

【0136】

【発明の効果】本発明は、以上の構成であるから、下記に示す効果を奏するものである。すなわち、少なくとも主剤と硬化剤とからなるドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤において、該主剤がダイマー脂肪酸類またはその水素添加体とあるいはそれらのエステル化

合物や誘導体からなる群より選ばれる1または2種の脂肪酸類と、必要に応じて芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物や誘導体からなる群より選ばれる1または2種の芳香族ジカルボン酸類と、グリコール類との反応によりできるポリエステルジオールレジン、または該ポリエステルジオールレジンを1または2種のジイソシアネートにより伸長してなるポリエステルウレタンジオールレジン、またはポリエステルジオールレジンとポリエステルウレタンジオールレジンを適当な配合比で混合したレジンからなり、前記硬化剤がトリメチロールプロパンのイソシアネート類付加体、もしくは該イソシアネート類のビューレット体もしくは三量体からなり、前記グリコール類は、 $C_nH_{2n}(OH)_2$ ($n=2 \sim 10$)、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、トリエチレングリコール、3-アミノプロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオニ酸、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリ1,2-ブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである。また前記ポリエステルジオールレジンを伸長するジイソシアネート類、硬化剤に使用するジイソシアネート類は、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0137】そして、各組成および数(できるだけ少ない方が副生成物の発生を防止することができる)を限定して選定することによって、低分子量物質の溶出の少ないドライあるいはノンソルベントラミネート用接着剤と

することができる。

【0138】従って、本発明のドライおよびノンソルベントラミネート用接着剤を用いて、食品、飲料、医薬品および電子機器部品等の品質が保証できる低溶出包装体の如き用途として、優れた実用上の効果を發揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のドライラミネート用接着剤を用いた積層包装材料の一実施の形態を側断面で表した説明図である。

10 【図2】本発明のドライラミネート用接着剤を用いた積層包装材料の他の一実施の形態を側断面で表した説明図である。

【図3】本発明のドライラミネート用接着剤を用いた積層包装材料のさらに他の一実施の形態を側断面で表した説明図である。

【図4】本発明の積層包装材料を製造するための装置を説明する説明図である。

【符号の説明】

1a …… ドライラミネート用接着剤層

20 5 …… 包装材料

10, 20 …… 第1基材

40 …… 第2基材

30 …… セラミック蒸着フィルム

30a …… セラミック蒸着フィルムの基材フィルム

30b …… セラミック蒸着層

30c …… ゾル・ゲルコート層

50 …… アルミニウム箔層

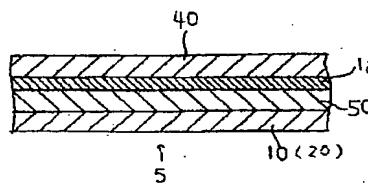
60 …… スムージングロール

62 …… グラビアロール

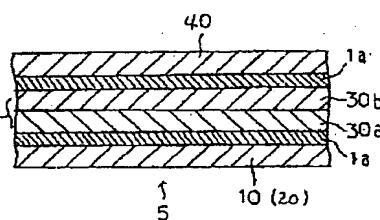
30 64 …… ドクターブレード

70 …… 圧ロール

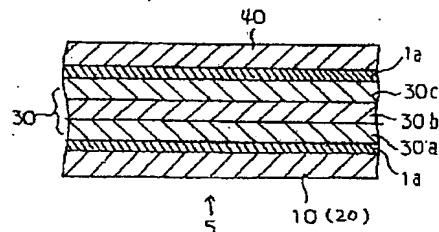
【図1】



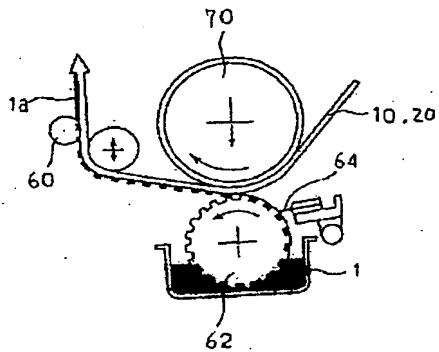
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3E064 BA17 BA27 BA28 BA29 BA30
BA36 BA40 BA55 BB03 BC08
BC18 EA18 HN05
3E086 AA23 AD01 BA04 BA13 BA14
BA15 BB41 BB71 BB74 BB90
CA01 CA11 CA28 CA31
4J040 ED041 EF111 EF291 EF301
JA13 KA16 LA07 MA02 MA09
MA10 NA06 NA08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-155260
 (43) Date of publication of application : 28.05.2002

(51) Int.Cl.

 C09J175/04
 B65D 30/08
 B65D 65/40
 C09J167/00

(21) Application number : 2001-274849

(22) Date of filing : 11.09.2001

(71) Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(72) Inventor : YOSHINAGA MASANOBU
SUZUTA KEIKO

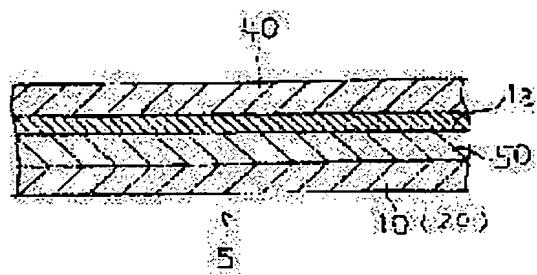
(30) Priority

Priority number : 2000274874 Priority date : 11.09.2000 Priority country : JP

(54) ADHESIVE FOR DRY LAMINATION AND LAMINATED PACKAGE MATERIAL USING THE SAME**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive which is used for dry lamination or non-solvent lamination, hardly elutes low mol.wt. substances originated from the adhesive, and further occasionally hardly contains decomposition residues from a polymerization catalyst, a silane coupling, or the like, and to provide a package material using the same.

SOLUTION: This adhesive for dry lamination, comprising at least a main agent and a curing agent, is characterized in that the main agent comprises a polyester resin capable of being produced by the reaction of one or two compounds selected from dimer fatty acids and their ester compounds and, if necessary, aromatic dicarboxylic acids and their ester compounds with one or two glycols and in that the curing agent is one or two compounds selected from the diisocyanate compound adduct of trimethylolpropane and the biuret compound or trimer of the diisocyanate compound adduct.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JAPANESE [JP,2002-155260,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS
EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTICES

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Adhesives for dry laminations characterized by for this base resin consisting of polyester resin made by the reaction of 1 chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those two sorts and 1 thru/or two sorts of glycols in the adhesives for dry laminations which consist of base resin and a curing agent at least, and said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[Claim 2] Adhesives for dry laminations according to claim 1 with which said base resin consists of polyester resin made by the reaction of 1 chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those thru/or two sorts, 1 chosen from aromatic series dicarboxylic acid and the ester compound of those thru/or two sorts, and a 1 thru/or two sorts of glycols.

[Claim 3] Said glycols are Cn. H_{2n(OH)2} (n=2-20) A diethylene glycol, dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, adhesives for dry laminations according to claim 1 or 2 that are KISAN dimethanol, a dimer acid reduction glycol, dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol in KISAN dimethanol, 1, and 4-cyclo to 3-cyclo.

[Claim 4] Said diisocyanate is isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, claim 1 that it passes and are KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, or the adhesives for dry laminations of three given in any 1 term.

[Claim 5] In the adhesives for dry laminations which consist of base resin and a curing agent at least 1 thru/or two sorts as which this base resin was chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those, It consists of polyester polyurethane diol resin which comes to elongate the polyester diol resin made by the reaction of 1 thru/or two sorts of glycols by 1 thru/or two sorts of diisocyanate. Adhesives for dry laminations characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[Claim 6] In dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination which consists of base resin and a curing agent at least By the reaction with 1 two sorts of fatty acids and 1 thru/or two sorts of glycols chosen from the group which this base resin becomes from a dimer fatty acid, its hydrogenation object, or those ester compounds and derivatives It consists of polyester polyurethane diol resin which comes to elongate the made polyester diol resin by 1 thru/or two sorts of diisocyanate. Adhesives for a lamination characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the group which consists of the diisocyanate adduct of trimethylol propane, a view let object of this diisocyanate, or a trimer thru/or two sorts.

[Claim 7] Said glycols are Cn. H_{2n(OH)2} (n=2-20) A diethylene glycol, dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, 3 cyclohexane dimethanol, 1, adhesives for dry laminations according to claim 5 or 6 that are KISAN dimethanol, a dimer acid reduction glycol, dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol in 4-cyclo.

[Claim 8] Said diisocyanate is isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, claim 5 that it passes and are KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, or the adhesives for dry laminations of seven given in any 1 term.

[Claim 9] Claim 5 containing 1 thru/or two sorts of aromatic series dicarboxylic acid chosen from the group which consists of aromatic series dicarboxylic acid, its ester compound, or its derivative further as a component of said base resin thru/or adhesives for a lamination of eight given in any 1 term.

[Claim 10] Claim 5 using the curing agent which used as base resin what mixed the polyester diol resin indicated by claim 5 or claim 6 and polyester polyurethane diol resin with the suitable compounding ratio, and was indicated by this claim 5 or claim 6 thru/or adhesives for dry laminations of nine given in any 1 term.

[Claim 11] Laminating wrapping characterized by laminating and carrying out the laminating of at least two kinds chosen from paper, plastic film, various vacuum evaporationo films, aluminum foil, etc. thru/or more than it using claim 1 thru/or the adhesives for a lamination of ten given in any 1 term.

[Claim 12] It is laminating wrapping which carried out the laminating lamination of the barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds, this laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and they are 0.5 ml/cm² to the pouch internal-surface product. Laminating wrapping according to claim 11 whose matter eluted underwater is 2.0micro less thang/ml when it is filled up with the above water and seal and 80-140-degree C heat-treatment are performed for 10 - 120 minutes.

[Claim 13] It is laminating wrapping which carried out the laminating lamination of the barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds, this laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and they are 0.5 ml/cm² to the pouch internal-surface product. Laminating wrapping according to claim 11 whose matter eluted underwater is 0.5micro less thang/ml when it is filled up with the above water and seal and 40-80-degree C heat-treatment are performed for 30 - 120 minutes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 14] The package bag characterized by having used claim 11 thru/or the laminating wrapping of 13 given in any 1 term as a charge of formation material of the low elution package object which packs food, a drink, drugs, or electronic equipment components, and creating it.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOTICES

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the package bag created using dry cleaning with little elution of the low-molecular-weight matter or the adhesives for a non solvent lamination originating in especially the adhesives, the laminating wrapping using it, and its ingredient about dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination used for wrapping, such as food, a drink, drugs, and electronic equipment components.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although there are the various lamination approaches on the occasion of laminatings, such as paper, aluminium foil, plastic film, and various vacuum evaporationo films, many dry cleanings or non solvent laminating methods are used for general wrapping.

[0003] With the describing [above] dry laminate method, to for example, the membrane formation side or aluminum foil surface of plastic film already formed as the 1st base material By the approach of applying the organic solvent solution of adhesives, and being made to carry out pressurization adhesion of the 2nd base material in the condition that the adhesives front face takes on adhesiveness (tuck) somewhat by un-hardening immediately after drying an organic solvent, rolling round, making complete hardening of adhesives, and carrying out a laminating When thermal resistance is required by the wrapping of a retort etc. and you need the "waist" of wrapping, or when total thickness is limited, it is used suitably. The permeability for evapotranspiration cannot be required of the 2nd base material, therefore the merit of this approach can be applied to the lamination of a wide range film or a metallic foil comrade, and can be demonstrated by considering advanced thermal resistance, a water resisting property, and chemical resistance as an adhesion function. By using the film formed further comparatively at low temperature, it is that a laminating is possible, without spoiling the property of the sealant layer which is the 2nd base material, and there are few dimensional changes of a product etc. On the other hand, the non solvent laminating method is the laminating approach which is made to stick the 2nd base material by pressure, rolls round, and is stiffened, without heating the adhesives of a non-solvent mold, making it hypoviscosity, applying to plastic film or aluminum foil and drying them. In order that this approach may not use an organic solvent, there are no problems, such as a discharge environment, a residual solvent smell, and recovery.

[0004] However, the food packed using the packing material by which the laminating was carried out by dry cleaning or the non solvent laminating method with the above merits, A drink, drugs, electronic equipment components, etc. with the decomposition residue from the low-molecular-weight matter eluted from dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination, a polymerization and a curing catalyst, a silane coupling agent, etc. A smell and tastes, such as contents and an inner solution, or a presentation was affected, quality was demoted and there were problems, such as having a bad influence on the quality of the components themselves.

[0005] As what solves the problem, although an ingredient configuration changes, the melting extrusion laminating method, the heat laminating method, etc. which there are or do not use the amount of the adhesives used can be used. [few] However, by these approaches, bond strength was lacking, the expensive production facility was needed, and there were problems, like base materials (quality), such as a film laminated further, have a limit.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention solves the trouble of this conventional technique, and is made into the technical problem Although the decomposition residue from a polymerization catalyst, a silane coupling agent, etc. must also be taken into consideration It is in offer of the packing material using dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination, and it with little low-molecular-weight matter of the adhesives origin which occupy most elution volumes. It is in offering the low elution packing material which does not change the quality of the food packed by the packing material, a drink, drugs, electronic equipment components, etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, first invention concerning claim 1 In the adhesives for dry laminations which consist of base resin and a curing agent at least 1 thru/or two sorts as which this base resin was chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those, It consists of polyester resin made by the reaction of 1 thru/or two sorts of glycols. They are the adhesives for dry laminations characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[0008] Invention concerning claim 2 is adhesives for dry laminations with which said base resin consists of polyester resin made by the reaction of 1 chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those thru/or two sorts, 1 chosen from aromatic series dicarboxylic acid and the ester compound of those thru/or two sorts, and a 1 thru/or two sorts of glycols in invention concerning above-mentioned claim 1.

[0009] In invention which invention concerning claim 3 requires for above-mentioned claim 1 or claim 2 said glycols Cn H2n(OH)2 (n=2-20) Diethylene glycol, Dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, To 1 and 3-cyclo to KISAN dimethanol, 1, and 4-cyclo

THIS PAGE BLANK (USPTO)

KISAN dimethanol, They are the adhesives for dry laminations which are a dimer acid reduction glycol, dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol.

[0010] In the adhesives for dry laminations which invention concerning claim 4 requires for above-mentioned claim 1 thru/or any 1 term of 3, said diisocyanate is the adhesives for isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, and the dry laminations that it passes and are KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate.

[0011] In the adhesives for dry laminations with which invention concerning claim 5 consists of base resin and a curing agent at least 1 thru/or two sorts as which this base resin was chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those, It consists of polyester polyurethane diol resin which comes to elongate the polyester diol resin made by the reaction of 1 thru/or two sorts of glycols by 1 thru/or two sorts of diisocyanate. They are the adhesives for dry laminations characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[0012] In dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination with which invention concerning claim 6 consists of base resin and a curing agent at least By the reaction with 1 two sorts of fatty acids and 1 thru/or two sorts of glycols chosen from the group which this base resin becomes from a dimer fatty acid, its hydrogenation object, or those ester compounds and derivatives It consists of polyester polyurethane diol resin which comes to elongate the made polyester diol resin by 1 thru/or two sorts of diisocyanate. They are the adhesives for a lamination characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the group which consists of the diisocyanate adduct of trimethylol propane, a view let object of this diisocyanate, or a trimer thru/or two sorts.

[0013] In the adhesives for dry laminations which invention concerning claim 7 requires for above-mentioned claim 5 or 6 said glycols Cn H2n(OH)2 (n=2-20) Diethylene glycol, Dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, To 1, 3 1 cyclohexane dimethanol, 1, and 4-cyclo, KISAN dimethanol, They are the adhesives for dry laminations which are a dimer acid reduction glycol, dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol.

[0014] In the adhesives for dry laminations which invention concerning claim 8 requires for above-mentioned claim 5 thru/or any 1 term of 7, said diisocyanate is the adhesives for isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, and the dry laminations that it passes and are KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate.

[0015] Invention concerning claim 9 is the adhesives for a lamination containing 1 thru/or two sorts of aromatic series dicarboxylic acid chosen from the group which consists of aromatic series dicarboxylic acid, its ester compound, or its derivative further as a component of said base resin in the adhesives for a lamination concerning claim 5 thru/or any 1 term of 8.

[0016] Invention concerning claim 10 is the adhesives for dry laminations using the curing agent which used as base resin what mixed the polyester diol resin indicated by above-mentioned claim 5 or claim 6 and polyester polyurethane diol resin with the suitable compounding ratio, and was indicated by this claim 5 or claim 6 in the adhesives for dry laminations concerning above-mentioned claim 5 thru/or any 1 term of 9.

[0017] Invention concerning claim 11 is laminating wrapping characterized by laminating and carrying out the laminating of at least two kinds chosen from paper, plastic film, various vacuum evaporationo films, aluminum foil, etc. thru/or more than it using the adhesives for a lamination concerning above-mentioned claim 1 thru/or any 1 term of 10.

[0018] In the laminating wrapping which invention concerning claim 12 requires for above-mentioned claim 11 It is laminating wrapping which carried out the laminating lamination of the barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds. This laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and they are 0.5 ml/cm² to the pouch internal-surface product. When it is filled up with the above water and seal and 80-140-degree C heat-treatment are performed for 10 - 120 minutes, the matter eluted underwater is laminating wrapping which is 2.0micro less thang/ml.

[0019] In the laminating wrapping which invention concerning claim 13 requires for above-mentioned claim 11 It is laminating wrapping which carried out the laminating lamination of the barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds. This laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and they are 0.5 ml/cm² to the pouch internal-surface product. When it is filled up with the above water and seal and 40-80-degree C heat-treatment are performed for 30 - 120 minutes, the matter eluted underwater is laminating wrapping which is 0.5micro less thang/ml.

[0020] Invention concerning claim 14 is a package bag characterized by having used the laminating wrapping concerning above-mentioned claim 11 thru/or any 1 term of 13 as a charge of formation material of the low elution package object which packs food, a drink, drugs, or electronic equipment components, and creating it.

[0021]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained below. First, if it explains from the example of a configuration of the package object using the adhesives for a lamination of this invention, as shown in drawing 1 To the field where the laminating of the aluminum foil layer (50) was carried out to polyethylene terephthalate (it omits Following PET) (10) The 2nd base material (40) which consists of a non-extended polypropylene (it omits Following CPP) film used as a sealant layer etc. It is the field which contents or an inner solution touches by there being wrapping (5) laminated through the adhesives layer (1a) which consists of adhesives for a lamination of this invention, and this 2nd base material (40) side serving as the inside of a package object. In addition, the aluminum foil layers (50) of the above-mentioned wrapping (5) are the oxygen of the open air over food, a drink, drugs, etc., and a barrier layer of a steam.

[0022] As shown in drawing 2 , to moreover, the 1st base material (10) which consists of a PET film etc. A ceramic vacuum evaporationo film (30) is laminated through the adhesives layer (1a) which consists of adhesives for a lamination of this invention. It can also consider as the wrapping (5) which laminated the 2nd base material (40) which consists of a LLDPE film which furthermore serves as a sealant layer in the ceramic vacuum evaporationo layer (30b) side of the ceramic vacuum evaporationo film (30) through the same adhesives layer for a lamination as the above (1a). In addition, the ceramic vacuum evaporationo film (30) of this wrapping (5) is used as the gas barrier layer of the oxygen of the open air over food, a drink, drugs, etc. which are contents, and a steam, and let it be transparent wrapping (5) to the aluminum foil layer (50) of said example being opaque. moreover — as the ingredient of a ceramic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

vacuum evaporationo layer (30b) — SiO₂, Si₃N₄ or aluminum2 — generally O₃, AlO, etc. are used.

[0023] It can consider as a low elution package object with less low-molecular-weight matter by which elution is carried out than the adhesives layer for a lamination (1a) by considering as package objects, such as food, a drink, and drugs, using the wrapping (5) obtained above.

[0024] As shown in the same drawing 1, to subsequently, the field wheré the laminating of the aluminum foil layer (50) was carried out to the 1st base material which consists of polyethylene terephthalate (it omits Following VMPET) (10), an extension nylon (it omits Following ONy) (20) film, etc. with which aluminum vacuum evaporationo was given The 2nd base material (40) which consists of a non-extended polyethylene (it omits Following LDPE) film used as a sealant layer etc. It is the field which electronic equipment components etc. touch by there being wrapping (5) laminated through the adhesives layer (1a) which consists of adhesives for a lamination of this invention, and this 2nd base material (40) side serving as the inside of a package object. In addition, the aluminum foil layers (50) of the above-mentioned wrapping (5) are the oxygen of the open air over electronic equipment components etc., and a barrier layer of a steam.

[0025] As shown in the same drawing 2, to furthermore, the 1st base material (10) which consists of a PET film etc. A ceramic vacuum evaporationo film (30) is laminated through the adhesives layer (1a) which consists of adhesives for a lamination of this invention. It can also consider as the wrapping (5) which laminated the 2nd base material (40) which consists of a LDPE film which furthermore serves as a sealant layer in the ceramic vacuum evaporationo layer (30b) side of the ceramic vacuum evaporationo film (30) through the same adhesives layer for a lamination as the above (1a). In addition, the ceramic vacuum evaporationo film (30) of this wrapping (5) configuration is used as the gas barrier layer of the oxygen of the open air over the electronic equipment components which are contents, and a steam, and let it be transparent wrapping (5) to the aluminum foil layer (50) of said example being opaque. moreover — as the ingredient of a ceramic vacuum evaporationo layer (30b) — SiO₂, SiO, or aluminum2 — generally O₃, AlO, etc. are used.

[0026] By considering as package objects, such as electronic equipment components, using the wrapping (5) obtained above, it is transparent, excels in gas barrier property, and can consider as a low elution package object with little low-molecular-weight matter by which elution is carried out from the adhesives layer for a lamination (1a).

[0027] As shown in drawing 3, in order to make it strong to bending etc. on the ceramic vacuum evaporationo layer (30b) of the film base material (30a) side which consists of PET, PBT, PEN, ONy, OPP, EVOH, PVOH, LDPE, LLDPE, a CPP film, etc. as a ceramic vacuum evaporationo film (30), what prepared the sol gel coat layer (30c) can also be used.

[0028] The adhesives for the dry laminations of this invention are the adhesives for dry laminates which used as base resin what mixed these [the adhesives for dry laminates which used the polyester diol system as base resin, the adhesives for dry laminates which used the polyester polyurethane diol system as base resin, and] two kinds with the suitable compounding ratio.

[0029] The adhesives for dry laminations of this invention consist of base resin and a curing agent. First as base resin 1 thru/or two sorts chosen from the aromatic series dicarboxylic acid used 1 thru/or if needed [two sorts and if needed] chosen from dimer fatty acids and the ester compound of those, and the ester compound of those. It consists of polyester diol resin made by the reaction of 1 thru/or two sorts of glycols. It is characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[0030] As the above-mentioned aromatic series dicarboxylic acid, it can be with a terephthalic acid, isophthalic acid, and a phthalic acid. However, dimer fatty acids, it may be indispensable to reach or to use together with the ester, and two mixtures of said phthalic acids are sufficient as it, and it can select in consideration of a ** official adhesive property etc.

[0031] moreover, the above — the glycols which react with the component (a simple substance or mixture) chosen from acids and its ester, and are made into polyester diol resin C_nH_{2n}₂ (n= 2-20, preferably n= 2-10) (OH), A diethylene glycol, dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, To 1 and 4-cyclo, KISAN dimethanol, a dimer acid reduction glycol, 1 thru/or two sorts can be suitably selected from dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylen glycol, and a polytetramethylene ether glycol.

[0032] As mentioned above, by lessening each ingredient made to react as much as possible by at most two or less sorts, respectively, generating of a by-product can be lessened and, therefore, generating of the low-molecular-weight matter can be prevented.

[0033] Next, as a curing agent, it is the diisocyanate adduct of trimethylol propane and these diisocyanate is used by the simple substance or the mixture. Moreover, you may be the view let object or trimer of this diisocyanate. These diisocyanate can carry out a ** government-appointed law out of isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, and it can be used as the xylylene diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of tolylene diisocyanate, etc.

[0034] By considering as the adhesives for dry laminations which carried out the limited limit of the presentation and number of base resin and curing agents as mentioned above, it can consider as the adhesives for dry laminations with little elution of the low-molecular-weight matter.

[0035] The adhesives for dry laminations of this invention consist of base resin and a curing agent. First as base resin L 1 thru/or two sorts of compounds chosen from aromatic carboxylic acid, and dimer fatty acids and the ester compound of those. The polyester diol resin made by 1 of the glycols thru/or two sorts of reactions It consists of polyester polyurethane diol resin which it comes to elongate by 1 thru/or two sorts of diisocyanate. It is characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or the trimer thru/or two sorts.

[0036] As the above-mentioned aromatic carboxylic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, and a phthalic acid can be used. However, dimer fatty acids, it may be indispensable to reach or to use together with the ester, and the mixture of said phthalic acids is sufficient as it, and it can select in consideration of a ** official adhesive property etc.

[0037] moreover, the above — the glycols which react with the component (a simple substance or mixture) chosen from acids and its ester, and are made into polyester diol resin C_nH_{2n}(OH)₂ (n= 2-20, preferably n= 2-10) Diethylene GURIKO 1 RU, dipropylene glycol, triethylene glycol, To 3 1 amino propanediol, 1, and 3-cyclo, KISAN dimethanol, To 1 and 4-cyclo, KISAN dimethanol, a dimer acid

THIS PAGE BLANK (USPTO)

reduction glycol, 1 thru/or two sorts can be suitably selected from dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and polytetramethylene ether GURIKORIRE.

[0038] the diisocyanate which elongates polyester diol resin — isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, and tolylene diisocyanate — it passes and 1 thru/or two sorts can be suitably selected from KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate.

[0039] As mentioned above, by lessening each ingredient made to react as much as possible by at most two or less sorts, respectively, generating of a by-product can be lessened and, therefore, generating of the low-molecular-weight matter can be prevented.

[0040] Next, as a curing agent, it is the diisocyanate adduct of trimethylol propane and these diisocyanate is used by the simple substance or the mixture. Moreover, you may be the view let object or trimer of this diisocyanate. These diisocyanate can be suitably selected from isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, and it can be used as the xylylene diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of tolylene diisocyanate, etc.

[0041] By considering as the adhesives for dry laminations which carried out the limited limit of the presentation and number of base resin and curing agents as mentioned above, it can consider as the adhesives for dry laminations with little elution of the low-molecular-weight matter.

[0042] The adhesives for dry laminations of this invention consist of base resin and a curing agent. First as base resin 1 thru/or two sorts of compounds chosen from aromatic carboxylic acid, and dimer fatty acids and the ester compound of those, The polyester diol resin made by 1 of the glycols thru/or two sorts of reactions, It consists of what mixed the polyester polyurethane diol resin which comes to elongate it by 1 thru/or two sorts of diisocyanate with the suitable compounding ratio. It is characterized by said curing agent consisting of 1 chosen from view let ** or the trimer of the diisocyanate adduct of trimethylol propane, or this diisocyanate thru/or two sorts.

[0043] As the above-mentioned aromatic carboxylic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, and a phthalic acid can be used. However, dimer fatty acids, it may be indispensable to reach or to use together with the ester, and the mixture of said phthalic acids is sufficient as it, and it can select in consideration of an adhesive property etc. suitably.

[0044] moreover, the above — the glycols which react with the component (a simple substance or mixture) chosen from acids and its ester, and are made into polyester diol resin $C_nH_{2n}O$ ($n=2-20$, preferably $n=2-10$) (OH), A diethylene glycol, dipropylene glycol, triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, To 1 and 4 1 cyclo, KISAN dimethanol, a dimer acid reduction glycol, 1 thru/or two sorts can be suitably selected from dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol.

[0045] the diisocyanate which elongates polyester diol resin — isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, and tolylene diisocyanate — it passes and 1 thru/or two sorts can be suitably selected from KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate.

[0046] As mentioned above, by lessening each ingredient made to react as much as possible by at most two or less sorts, respectively, generating of a by-product can be lessened and, therefore, generating of the low-molecular-weight matter can be prevented.

[0047] Next, as a curing agent, it is the diisocyanate adduct of trimethylol propane and these diisocyanate is used by the simple substance or the mixture. Moreover, you may be view let ** or the trimer of this diisocyanate. It can pass, and can select suitably from KISAMECHI range isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, and these diisocyanate can be used [isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, and] as the xylylene diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of tolylene diisocyanate, etc.

[0048] As mentioned above, it can consider as the adhesives for dry laminations with little elution of the low-molecular-weight matter by considering as the adhesives for dry laminations which carried out the limited limit of the presentation and number of base resin and curing agents.

[0049] Moreover, the adhesives of this invention are dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination which used as base resin dry cleaning which used as base resin dry cleaning which used polyester polyurethane diol resin as base resin or the adhesives for a non solvent lamination, and polyester diol resin or the adhesives for a non solvent lamination, and the thing which mixed these two kinds with the suitable compounding ratio.

[0050] Dry cleaning of this invention, or the adhesives for a non solvent lamination Are chosen out of the group which consists of base resin and a curing agent and consists of dimer fatty acids, a hydrogenation object of those, or those ester compounds and derivatives as base resin first. It consists of polyester polyurethane diol resin which comes to elongate the polyester diol resin generated by the reaction of 1, two sorts of fatty acids and 1, or two sorts of glycols by 1 or two sorts of diisocyanate. Dry cleaning characterized by consisting of 1 or two sorts of isocyanates chosen from the group which said curing agent becomes from the diisocyanate adduct of trimethylol propane, the view let object of this diisocyanate, or a trimer Or they are the adhesives for a non solvent lamination. Moreover, dry cleaning or the adhesives for a lamination for non solvents characterized by using the above-mentioned polyester diol resin as base resin is also one of this inventions.

[0051] Moreover, the adhesives of this invention are the adhesives for a lamination of said publication characterized by including 1 or two sorts of aromatic series dicarboxylic acid chosen from the group which consists of aromatic series dicarboxylic acid, its ester compound, or its derivative further as a component of base resin.

[0052] As the above-mentioned aromatic series dicarboxylic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, a phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, biphenyl dicarboxylic acid, etc. can be used. However, it is indispensable to use together with dimer fatty acids, the hydrogenation object of those, or those ester compounds and derivatives, and it can select in consideration of an adhesive property etc. suitably.

[0053] the above-mentioned fatty acids and aromatic series — the glycols which react with the component (a simple substance or mixture) chosen from acids, its ester compound, or its derivative, and are made into polyester diol resin $C_nH_{2n}(OH)_2$ ($n=2-10$), a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diethylene glycol, dipropylene glycol, Triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, a dimer acid reduction glycol, 1 or two sorts can be suitably selected from dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol.

[0054] As mentioned above, by at most two kinds, by making it the fewest possible combination, the ingredient made to react can lessen generating of a by-product, and, therefore, can prevent generating of the low-molecular-weight matter, respectively.

[0055] Next, as a curing agent, it is the diisocyanate adduct of trimethylol propane and these diisocyanate is used by the simple substance or the mixture. Moreover, you may be the view let object or trimer of this diisocyanate. These diisocyanate and diisocyanate usable as an expanding agent of said polyester diol resin Isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, Diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, It can select suitably from hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, and if the example of a curing agent is given, it can consider as the xylylene diisocyanate adduct of trimethylol propane, the trimer of isophorone diisocyanate, etc.

[0056] As mentioned above, it can consider as dry cleaning with little elution of the low-molecular-weight matter, or the adhesives for a non solvent lamination by considering as dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination which carried out the limited limit of the presentation of base resin and a curing agent, and the number.

[0057] The barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds using the adhesives for a lamination of this invention The laminated laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and it is filled up with two or more 0.5 ml/cm water to the pouch internal-surface product. Seal, When 80-140-degree C heat-treatment is performed for 10 - 120 minutes, the matter eluted underwater is used as the food or the drink which is 2.0micro less thang/ml, or a package bag for drugs.

[0058] Moreover, the barrier layer which consists of the plastic film or the metallic foil which vapor-deposited a metal thru/or metallic compounds using the adhesives for a lamination of this invention The laminated laminating wrapping is formed in the shape of a pouch, and it is filled up with two or more 0.5 ml/cm water to the pouch internal-surface product. Seal, When 40-80-degree C heat-treatment is performed for 30 - 120 minutes, the matter eluted underwater is used as a package bag for electronic equipment components which is 0.5micro less thang/ml.

[0059] It is 1.0 - 5.0 g/m² by the gravure method which applies the adhesives for dry laminates (1) to the 1st base material (10 20) with a gravure roll (62) as it is shown in drawing 4, when the adhesives for dry laminates shown above are used. It applies by coverage, and graduates and dries with a smoothing roll (60) preferably. It is immediately after desiccation and is at the phase where the adhesives front face takes on adhesiveness somewhat by un-hardening, and pressurization adhesion of the 2nd base material (40) or the above-mentioned ceramic vacuum evaporationo film (30) is carried out, and the 2nd base material (40) can also produce and laminate resin by the knee ram method.

[0060]

[Example] Next, an example explains this invention concretely.

[0061] The adhesives for dry laminates of a polyester diol resin system which consist of 14 kinds of presentations of following 1-14 were made as an experiment.

1) base resin: — polyester diol resin of a terephthalic acid, dimer acid, and ethylene glycol and 1,4-butanediol curing agent: — KISHIRERI range isocyanate adduct 2 base resin [of trimethylol propane]: — isophthalic acid — polyester diol resin of dimer acid and 1,6-hexanediol curing agent: — isophorone diisocyanate adduct 3 base resin [of trimethylol propane]: — dimer acid and 1,4-butanediol — polyester diol resin with neopentyl glycol curing agent: — trimer 4 base resin [of isophorone diisocyanate]: — isophthalic acid dimethyl — polyester resin of dimer acid and hexylene glycol curing agent: — trimer 5 base resin [of isophorone diisocyanate]: — isophthalic acid — polyester diol resin of dimer acid and 1,6-hexanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol curing agent: — trimer 6 base resin [of xylylene diisocyanate]: — a terephthalic acid — Dimer acid and a dimer acid reduction glycol, polyester diol resin with 1,6-hexanediol Curing agent : Isophorone-diisocyanate adduct 7 base resin of trimethylol propane: Polyester diol resin of dimer acid and 3-methyl pentanediol Curing agent : [The isophorone diisocyanate adduct of trimethylol propane] Mixture 8 base resin with a hydrogenation diphenylmethane diisocyanate adduct : Hydrogenation dimer acid and ethylene glycol, 1, polyester diol resin with 4-cyclohexane dimethanol Curing agent : [Isophorone diisocyanate of trimethylol propane,] Xylylene-diisocyanate adduct 9 base resin: Polyester diol resin of hydrogenation dimer acid and ethylene glycol Curing agent: Trimer of the isophorone diisocyanate of trimethylol propane.

10) base resin: — polyester diol resin of dimer acid, and ethylene glycol and dimethylol propionic acid curing agent: — view let object 11 base resin [of hexamethylene di-isocyanate]: — 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl — polyester diol resin of dimer acid and 2-methyl-1,3-propanediol curing agent: — trimer 12 base resin [of isophorone diisocyanate]: — 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl — Polyester diol resin of a terephthalic acid, dimer acid, and propylene glycol Curing agent : [Isophorone diisocyanate of trimethylol propane,] Xylylene diisocyanate adduct 13 base resin : Biphenyl dicarboxylic acid dimethyl, Polyester diol resin of dimer acid, and 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol Curing agent : [Isophorone diisocyanate of trimethylol propane,] Xylylene-diisocyanate adduct 14 base resin: Polyester diol resin of biphenyl dicarboxylic acid dimethyl, a terephthalic acid, dimer acid, and ethylene glycol and 3-methyl pentanediol Curing agent: Trimer of isophorone diisocyanate [0062] <Example 1> As shown in drawing 1, as the 1st base material (10) first on one side of PET with a thickness of 12 micrometers To the aluminum foil layer (50) side which carried out the laminating, an aluminum foil layer (50) with a thickness of 9 micrometers They are 14 kinds of adhesives for dry laminates of 1 to 14 obtained above by the gravure method, respectively An average of 2.5 g/m² It applies by coverage. It dried, and in the adhesion condition, by using a CPP film with a thickness of 60 micrometers as the 2nd base material (40), the adhesives front face carried out pressurization adhesion, and still obtained wrapping (5) from on the.

[0063] As shown in drawing 2, 14 kinds of adhesives for dry laminates of 1 to 14 obtained by the <example 2> above They are an average of 3.5 g/m² by the gravure method to a PET film with a thickness of 12 micrometers. It applies by coverage. Dry and an adhesives front face still carries out pressurization adhesion of the base material film (30a) side of the ceramic vacuum evaporationo film (30) which used the ONy film with a thickness of 15 micrometers as the base material film (30a) from on the in the adhesion

THIS PAGE BLANK (USPTO)

condition, further — aluminum2 of a ceramic vacuum evaporationo film (30) O3 Spreading desiccation of the adhesives for dry laminates of the above 1—14 is carried out respectively similarly in the becoming ceramic vacuum evaporationo layer (30b) side. from — In the adhesion condition, by using a LLDPE film with a thickness of 60 micrometers as the 2nd base material (40), the adhesives front face carried out pressurization adhesion, and still obtained wrapping (5) from on the.

[0064] <Example 3> As shown in drawing 1, as the 1st base material (10 20) again on one side of VMPET with a thickness of 12 micrometers and a 25-micrometer ONy lamination article They are an average of 3.5 g/m² with the gravure method. It applies and dries by coverage. An adhesives front face still in an adhesion condition Carry out the laminating of the aluminium foil with a thickness of 9 micrometers from moreover, and it considers as an aluminum foil layer (50). Furthermore, they are 14 kinds of adhesives for dry laminates of 1 to 14 obtained above by the gravure method in the aluminum foil layer (50) side, respectively An average of 3.0 g/m² It applies by coverage. It dried, and in the adhesion condition, by using a LDPE film with a thickness of 80 micrometers as the 2nd base material (40), it melting-extruded, and the adhesives front face carried out pressurization adhesion, and still obtained wrapping (5) from on the.

[0065] As shown in drawing 2, 14 kinds of adhesives for dry laminates of 1 to 14 obtained by the <example 4> above It applies to a PET film with a thickness of 12 micrometers by the coverage of an average of 3.0 g/m² by the gravure method. Dry and an adhesives front face still carries out pressurization adhesion of the base material film (30a) side of the ceramic vacuum evaporationo film (30) which used the ONy film with a thickness of 15 micrometers as the base material film (30a) on it in the adhesion condition. To the ceramic vacuum evaporationo layer (30b) side which furthermore consists of aluminum 2O3 of a ceramic vacuum evaporationo film (30) Spreading desiccation of the adhesives for dry laminates of the above 1—14 was carried out respectively similarly, and on it, by using a LDPE film with a thickness of 80 micrometers as the 2nd base material (40), the adhesives front face carried out pressurization adhesion, and still obtained wrapping (5) in the adhesion condition.

[0066] the ceramic vacuum evaporationo film (30) in the <example 5> example 2 — polyvinyl alcohol — a matrix — carrying out — alkoxysilane — yes (crosslinking reaction), wrapping (5) as shown in drawing 3 by the same actuation as an example 2 was obtained except having given the sol gel coat layer (30c) by Brit-izing.

[0067] Wrapping (not shown) was obtained by the same actuation as an example 2 except having considered as the ONy film with a thickness of 15 micrometers instead of the ceramic vacuum evaporationo film (30) in the <example 6> example 2.

[0068] the ceramic vacuum evaporationo film (30) in the <example 7> example 4 — polyvinyl alcohol — a matrix — carrying out — alkoxysilane — yes (crosslinking reaction), wrapping (5) as shown in drawing 3 by the same actuation as an example 4 was obtained except having given the sol gel coat layer (30c) by Brit-izing.

[0069] Wrapping (not shown) was obtained by the same actuation as an example 4 except having considered as the ONy film with a thickness of 15 micrometers instead of the ceramic vacuum evaporationo film (30) in the <example 8> example 4.

[0070] The layered product (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 1 show to drawing 1 was obtained except having made the adhesives for the <example 1 of comparison> dry laminates into polyester system LX-747 A/KX-75 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make).

[0071] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 2 show to drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 1 of the <example 2 of comparison> comparison.

[0072] The layered product (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 3 except having set the adhesives for the <example 3 of comparison> dry laminates to polyester system TM-210 / ADN-401B (made in Oriental Morton).

[0073] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 4 show to drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 3 of the <example 4 of comparison> comparison.

[0074] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 5 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 1 of the <example 5 of comparison> comparison.

[0075] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 6 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 1 of the <example 6 of comparison> comparison.

[0076] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 7 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 3 of the <example 7 of comparison> comparison.

[0077] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 8 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 3 of the <example 8 of comparison> comparison.

[0078] It is 2 300cm of internal-surface products, using as the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the <experimental result> above-mentioned examples 1, 2, 5, and 6 and the examples 1, 2, 5, and 6 of a comparison. It considered as the package object (bag), 200ml enclosure seal of the water was carried out as contents, and 120 degrees C and pressurization heat-treatment for 60 minutes were performed. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [processing] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 1 as an example and an example of a comparison.

[0079]

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表1

		GS-MS (ピーク面積値)												比較例1,2,5,6		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	比較接着剤
実施例1 (とする)	1.0	1.22	0.12	1.13	1.38	0.14	0.08	0.04	0.01	以下	0.02	0.03	0.12	0.03	0.05	60.66
実施例2	1.63	1.70	0.22	1.58	1.89	0.36	0.20	0.08	0.02	0.05	0.07	0.26	0.06	0.13	89.72	
実施例5	1.30	1.38	0.15	1.33	1.51	0.24	0.11	0.06	0.02	0.04	0.04	0.06	0.21	0.05	0.11	77.70
実施例6	1.88	2.10	0.40	1.78	2.16	0.50	0.22	0.10	0.05	0.10	0.08	0.46	0.08	0.18	120.22	

※最大のピーク面積値(2.16)で約1.2μg/ml

[0080] It is 2 3200cm of internal-surface products, using as the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the above-mentioned examples 3, 4, 7, and 8 and the examples 3, 4, 7, and 8 of a comparison. It considered as the package object (bag), and as contents, 1000ml enclosure seal was carried out and water was left for 40 degrees C and seven days. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [preservation] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 2 as an example and an example of a comparison.

[0081]

[Table 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	GS-MS (ピーク面積値)														比較接着剤
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
実施例3 (とする)	1.0	1.15	0.08	1.08	1.22	0.12	0.07	0.04	0.01	0.02	0.02	0.10	0.02	0.03	52.40
実施例4	1.42	1.63	0.19	1.55	1.70	0.33	0.18	0.07	0.02	0.05	0.05	0.22	0.05	0.09	77.63
実施例7	1.18	1.30	0.11	1.21	1.38	0.20	0.09	0.05	0.01	0.03	0.03	0.16	0.04	0.07	66.71
実施例8	1.76	2.00	0.32	1.59	2.04	0.43	0.19	0.10	0.04	0.08	0.07	0.38	0.06	0.12	98.65

※最大のピーク面積値(2.00)で約0.6μg/ml

表2

[0082] With the package object in the examples 1–8 of a comparison using the conventional adhesives for dry laminates, each elution of the low-molecular-weight matter was more than the above-mentioned tables 1 and 2 to the examples 1–8 which used the adhesives for dry laminates of a presentation of 14 from 1 which is the example of one thing of this invention. Moreover, when the examples 2, 4, 5, and 7 which carried out the laminating of the gas barrier layer which consists of the examples 1 and 3 and ceramic vacuum evaporation film (30) which carried out the laminating of the aluminum foil layer (50) were compared with the examples 6 and 8 which carried out the laminating of the usual film between the 1st base material (10 20) and the 2nd base material (40), the gas barrier layer was what is contributing to the fall of low-molecular-weight matter elution.

[0083] Next, when using the adhesives for a non solvent lamination described above, it is also possible by warming to make it hypoviscosity-ize, for example, to apply to the 1st base material by the coverage of 1.0 – 3.0 g/m², to carry out pressurization adhesion of the 2nd base material or the above-mentioned ceramic vacuum evaporation film in the phase where the adhesives front face takes on adhesiveness somewhat by un-hardening, and to laminate the 2nd base material by the knee ram method (not shown).

[0084] The adhesives for a non solvent lamination of a polyester diol resin system which consist of four kinds of presentations of following 15–18 were made as an experiment.

15) base resin: — polyester diol resin of a terephthalic acid, dimer acid, and ethylene glycol and 1,4-butanediol curing agent: — KISHIRERI range isocyanate adduct 16 base resin [of trimethylol propane]: — isophthalic acid — polyester diol resin of dimer acid and 1,6-hexanediol curing agent: — isophorone diisocyanate adduct 17 base resin [of trimethylol propane]: — dimer acid and 1,4-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

butanediol — polyester diol resin with neopentyl glycol curing agent: — trimer 18 base resin [of isophorone diisocyanate]: — isophthalic acid dimethyl — Polyester diol resin of dimer acid and hexylene glycol Curing agent: Trimer of isophorone diisocyanate [0085] Spreading and an adhesives front face still carry out the laminating of the ONy film with a thickness of 15 micrometers to the coat side of the ceramic vacuum evaporationo film which has the sol gel coat layer which used the PET film with a thickness of 12 micrometers as the base material for four kinds of adhesives for a non solvent lamination of 15 to 18 obtained by the <example 9> above as the 1st base material in an adhesion condition by the coverage of an average of 2.0 g/m². the ONy film plane — spreading and an adhesives front face still used the CPP film with a thickness of 60 micrometers as the 2nd base material for four kinds of adhesives for a non solvent lamination of the above 15-18 from on the in the adhesion condition by the coverage of an average of 2.0 g/m², respectively, pressurization adhesion was carried out, and wrapping was obtained (not shown).

[0086] Four kinds of adhesives for a non solvent lamination of 15 to 18 obtained by the <example 10> above are applied to a PET film with a thickness of 12 micrometers by the coverage of an average of 2.0 g/m². An adhesives front face carries out pressurization adhesion of the coat side of the ceramic vacuum evaporationo film which still has the sol gel coat layer which used the ONy film with a thickness of 15 micrometers as the base material on it in the adhesion condition. Furthermore the adhesives for a non solvent lamination of the above 15-18 were applied to the ONy side respectively similarly, and on it, by using a CPP film with a thickness of 60 micrometers as the 2nd base material, the adhesives front face carried out pressurization adhesion, and still obtained wrapping in the adhesion condition.

[0087] <Example 9 of a comparison> Non, the layered product was obtained by the same ingredient and actuation as an example 9 except having made the adhesives for a solvent lamination into polyester system AD-N401 A/B (made in Oriental Morton).

[0088] Wrapping was obtained by the same ingredient and actuation as an example 10 except having used the adhesives for a non solvent lamination used in the example 9 of the <example 10 of comparison> comparison.

[0089] It is 2 300cm of internal-surface products, using as the inside the 2nd base material side which serves as a sealant layer in the layered product obtained in the <experimental result> above-mentioned examples 9 and 10 and the examples 9 and 10 of a comparison. It considered as the package object (bag), 200ml enclosure seal of the water was carried out as contents, and 120 degrees C and pressurization heat-treatment for 60 minutes were performed. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [processing] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 3 as an example and an example of a comparison.

[0090]

[Table 3]
表3

	対象接着剤				比較例9,10 GC-MS (ピーク面積)
	15	16	17	18	
	実施例9 (とする)	0.02	0.04	0.07	
実施例10	1.33	0.10	0.18	0.34	52.38
実施例10	1.33	0.10	0.18	0.34	75.62

※ 最大のピーク面積値(1.33)で約 1.0 μg/ml

[0091] With the package object of the examples 9 and 10 of a comparison using the adhesives for a non solvent lamination, each elution of the low-molecular-weight matter was more than the above-mentioned table 3 conventionally to the examples 9 and 10 which used the adhesives for a non solvent lamination of a presentation of 18 from 15 which is the example of one thing of this invention. Moreover, they were the example 10 which carried out the laminating of the gas barrier layer which consists of a ceramic vacuum evaporationo film between the 1st base material and the 2nd base material, and the thing to which the middle gas barrier layer is contributing to the 1st base material at the fall of low-molecular-weight matter elution in the case of the example 9 which carried out ceramic vacuum evaporationo film equipment.

[0092] Next, the adhesives for dry laminations of a polyester polyurethane diol resin system which consist of 14 kinds of presentations of following 19-32 were made as an experiment.

19) Base resin : polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and isophorone diisocyanate of a terephthalic acid, dimer acid, and ethylene glycol and 1,4-butanediol Curing agent : [Isophorone diisocyanate of trimethylol propane,] Xylylene diisocyanate adduct 20 base resin : Isophthalic acid, Polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate of dimer acid and 1,6-hexanediol Curing agent : [View let object 21 base resin of hexamethylene di-isocyanate :] Dimer acid and 1,4-butanediol, polyester polyurethane diol resin which consists of a polyester compound and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate with neopentyl glycol curing agent: — trimer 22 base resin [of isophorone diisocyanate]. — isophthalic acid dimethyl — polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and hydrogenation xylylene diisocyanate of dimer acid and hexylene glycol curing agent: — xylylene diisocyanate adduct 23 base resin [of trimethylol propane]: — isophthalic acid — Polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and xylylene diisocyanate of dimer acid and 1,6-hexanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol Curing agent : [Isophorone diisocyanate of trimethylol propane,] Xylylene diisocyanate adduct 24 base resin : A terephthalic acid, dimer acid, and a dimer acid reduction glycol, polyester polyurethane diol resin which consists of a polyester compound and tolylene diisocyanate with 1,6-hexanediol curing agent: — tolylene diisocyanate adduct 25 base resin [of trimethylol propane]: — isophthalic acid — Dimer acid and 1, The polyester compound of 6-hexandiol polyester polyurethane diol resin which consists of diphenylmethane diisocyanate curing agent: — view let object 26 base resin [of hexamethylene di-isocyanate]: — it consists of the polyester compound and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

dimer acid and ethylene glycol — PO RIESCU RU urethane diol resin curing agent: — trimer 27 base resin [of isophorone diisocyanate]: — dimer acid and ethylene glycol — The polyester polyurethane diol resin curing agent which consists of a polyester compound and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate with a dimethylol propyne acid : Isophorone diisocyanate adduct 28 base resin of trimethylol propane : Polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and diphenylmethane diisocyanate of dimer acid and 3-methyl pentanediol Curing agent : [View let object 29 base resin of hexamethylene di-isocyanate :] 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid methyl, Polyester polyurethane diol resin which consists of hydrogenation dimer acid, a polyester compound of 1,4-butanediol, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate Curing agent : [View let object 30 base resin of hexamethylene di-isocyanate :] 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid methyl, dimer acid and ethylene glycol, polyester polyurethane diol resin which consists of a polyester compound and isophorone diisocyanate with 2-methyl-1,3-propanediol curing agent: — trimer 31 base resin [of isophorone diisocyanate]: — 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid methyl — Dimer acid and ethylene glycol, The polyester polyurethane diol resin curing agent which consists of a polyester compound and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate with dimethylol propionic acid : Isophorone diisocyanate adduct 32 base resin of trimethylol propane : Biphenyl dicarboxylic acid dimethyl, polyester polyurethane diol resin which consists of the polyester compound and isophorone diisocyanate of dimer acid and neopentyl glycol Curing agent: View let object of hexamethylene di-isocyanate [0093] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 1 using 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 11> above.

[0094] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 2 show to drawing 2 was obtained except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 12> above.

[0095] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 3 show to drawing 1 was obtained except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 13> above.

[0096] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 4 except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 14> above.

[0097] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 3 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 5 using 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 15> above.

[0098] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 6 except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 16> above.

[0099] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 7 show to drawing 3 was obtained except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 17> above.

[0100] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 8 except having used 14 kinds of adhesives for dry laminates of 19 to 32 obtained by the <example 18> above.

[0101] The layered product (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 11 except having set the adhesives for the <example 11 of comparison> dry laminates to A-515 of a polyester polyurethane diol resin system / A-50 (Takeda Chemical Industries, Ltd. make).

[0102] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 12 show to drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 12 of comparison> comparison.

[0103] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 13 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 13 of comparison> comparison.

[0104] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 14 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 14 of comparison> comparison.

[0105] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 15 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 15 of comparison> comparison.

[0106] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 16 show to drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 16 of comparison> comparison.

[0107] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 17 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 17 of comparison> comparison.

[0108] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 18 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 11 of the <example 18 of comparison> comparison.

[0109] It considered as the package object (bag) of 2 300cm of internal-surface products by having made into the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the <experimental result> above-mentioned examples 11, 12, 15, and 16 and the examples 11, 12, 15, and 16 of a comparison, 200ml enclosure seal of the water was carried out as contents, and 120 degrees C and pressurization heat-treatment for 60 minutes were performed. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [processing] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 4 as an example and an example of a comparison.

[0110]

[Table 4]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表4

	対象接着剤	GS-MS (ピーク面積値)										比較接着剤 11,12,15,16				
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
実施例11 (とする)	1.0	1.12	0.66	1.40	1.44	0.06	0.11	0.01	0.01 以下	0.01 以下	0.13	0.06	0.10	0.08	0.06	40.94
実施例12	1.58	1.69	0.82	1.66	1.94	0.12	0.29	0.03	0.02	0.28	0.15	0.24	0.18	0.11	57.13	
実施例15	1.35	1.41	0.75	1.53	1.50	0.09	0.17	0.02	0.01 以下	0.24	0.13	0.20	0.14	0.11	51.25	
実施例16	1.98	2.01	1.23	2.09	2.28	0.18	0.38	0.06	0.04	0.46	0.19	0.39	0.22	0.16	81.32	

※ 最大のピーク面積値(2.28)で約1.5μg/ml

[0111] It considered as the package object (bag) of 2 3200cm of internal-surface products by making into the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the above-mentioned examples 13, 14, 17, and 18 and the examples 13, 14, 17, and 18 of a comparison, and as contents, 1000ml enclosure seal was carried out and water was left for 40 degrees C and seven days. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [preservation] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 5 as an example and an example of a comparison.

[0112]

[Table 5]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	対象接着剤	GS-MS (ピーカ面積値)								比較例13,14,17,18 比較接着剤					
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
実施例13 (とする)	1.0	1.06	0.52	1.12	1.22	0.03	0.06	0.01	0.01	0.10	0.04	0.06	0.05	0.03	35.66
実施例14	1.47	1.50	0.73	1.56	1.70	0.07	0.16	0.02	0.02	0.18	0.11	0.20	0.12	0.05	52.37
実施例17	1.20	1.25	0.66	1.29	1.38	0.04	0.09	0.01	0.01	0.15	0.09	0.12	0.08	0.04	44.17
実施例18	1.72	1.81	1.04	1.88	2.04	0.11	0.17	0.04	0.03	0.27	0.12	0.25	0.19	0.10	74.30

※最大のピーカ面積値(2.04)で約0.4μg/ml

表5

[0113] With the package object in the examples 11–18 of a comparison using the conventional adhesives for dry laminates, each elution of the low-molecular-weight matter was more than the above-mentioned tables 4 and 5 to the examples 11–18 which used the adhesives for dry laminates of a presentation of 32 from 19 which is the example of one thing of this invention. Moreover, when the examples 12, 14, 15, and 17 which carried out the laminating of the gas barrier layer which consists of the examples 11 and 13 and ceramic vacuum evaporation film (30) which carried out the laminating of the aluminum foil layer (50) were compared with the examples 16 and 18 which carried out the laminating of the usual film between the 1st base material (10 20) and the 2nd base material (40), the gas barrier layer was what is contributing to the fall of low-molecular-weight matter elution.

[0114] Furthermore, the adhesives for dry laminates of a polyester system and polyester polyurethane system mixing which consist of four kinds of presentations of following 33–36 were made as an experiment.

Base resin : 33) Isophthalic acid, mixture of the polyester polyurethane diol resin which elongated the polyester compound which consists of the polyester diol resin and dimer acid which consist of dimer acid and 1,6-hexanediol, and ethylene glycol by isophorone diisocyanate curing agent : The isophorone diisocyanate of trimethylol propane, Xylylene diisocyanate adduct 34 base resin : Dimer acid and ethylene glycol, The polyester diol resin, dimer acid, and ethylene glycol which consist of 2-methyl-1,3-propanediol, The polyester compound which consists of dimethylol propionic acid mixture of the polyester polyurethane diol resin elongated by hydrogenation

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diphenylmethane diisocyanate curing agent: view let object 35 base resin [of hexamethylene di-isocyanate]: — dimer acid and propylene glycol — The polyester diol resin and the terephthalic acid which consist of neopentyl glycol, mixture of the polyester polyurethane diol resin which elongated the polyester compound which consists of dimer acid and ethylene glycol by isophorone diisocyanate curing agent: — trimer 36 base resin [of isophorone diisocyanate]: — 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl — The polyester diol resin, dimer acid, and ethylene glycol which consist of dimer acid and 1,4-butanediol, Mixture of the polyester polyurethane diol resin which elongated the polyester compound which consists of dimethylol propionic acid by hydrogenation xylylene diisocyanate Curing agent: Xylylene diisocyanate adduct of trimethylol propane [0115] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 1 using four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 19> above.

[0116] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 2 show to drawing 2 was obtained except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 20> above.

[0117] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 3 using four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 21> above.

[0118] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 4 show to the sectional side elevation of drawing 2 was obtained except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 22> above.

[0119] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 5 show to drawing 3 was obtained except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 23> above.

[0120] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 6 except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 24> above.

[0121] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 7 show to drawing 3 was obtained except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 25> above.

[0122] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 8 except having used four kinds of adhesives for dry laminates of 33 to 36 obtained by the <example 26> above.

[0123] Polyester diol resin and isophthalic acid which consist of an adipic acid and 1 and 6-hexandiol as <example 19 of comparison> base resin, The polyester polyurethane diol resin which elongated the polyester diol resin which consists of a terephthalic acid, ethylene glycol, and neopentyl glycol by xylylene diisocyanate is mixed. The adhesives for dry laminates which become a silane coupling agent pan from trimethylol propane and xylylene diisocyanate as a curing agent using the thing containing epoxy resin are used. By the same ingredient and actuation as an example 17 The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained.

[0124] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 20 show to the sectional side elevation of drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 20 of comparison> comparison.

[0125] The wrapping (5) of a configuration as shown in drawing 1 was obtained by the same ingredient and actuation as an example 21 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 21 of comparison> comparison.

[0126] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 22 show to drawing 2 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 22 of comparison> comparison.

[0127] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 23 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 23 of comparison> comparison.

[0128] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 24 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 24 of comparison> comparison.

[0129] The wrapping (5) of a configuration as the same ingredient and actuation as an example 25 show to drawing 3 was obtained except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 25 of comparison> comparison.

[0130] Wrapping (not shown) was obtained by the same ingredient and actuation as an example 26 except having used the adhesives for dry laminates used in the example 19 of the <example 26 of comparison> comparison.

[0131] It is 2 300cm of internal-surface products, using as the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the <experimental result> above-mentioned examples 19, 20, 23, and 24 and the examples 19, 20, 23, and 24 of a comparison. It considered as the package object (bag), 200ml enclosure seal of the water was carried out as contents, and 120 degrees C and pressurization heat-treatment for 60 minutes were performed. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [processing] room temperature, and after condensing the water which is contents by liquid-****, a solid phase extract, or freeze drying with an organic solvent, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 6 as an example and an example of a comparison.

[0132]

[Table 6]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表6

	対象接着剤				比較例19.20.23.24
	GC-MS (ピーク面積)				比較接着剤
	33	34	35	36	
実施例19	1.0 (とする)	0.03	0.05	0.07	48.60
実施例20	1.20	0.07	0.12	0.16	63.77
実施例23	1.06	0.05	0.08	0.10	53.65
実施例24	1.27	0.14	0.19	0.30	88.51

※ 最大のピーク面積値(1.27)で約 $0.8 \mu\text{g}/\text{ml}$

[0133] It considered as the package object (bag) of 2 3200cm of internal-surface products by making into the inside the 2nd base material (40) side which serves as a sealant layer in the layered product (5) obtained in the above-mentioned examples 21, 22, 25, and 26 and the examples 21, 22, 25, and 26 of a comparison, and as contents, 1000ml enclosure seal was carried out and water was left for 40 degrees C and seven days. As evaluation of these package objects, it cooled radiationally to the after [preservation] room temperature, and after condensing the water which is contents with an organic solvent by liquid-liquid extraction, a solid phase extract, or freeze drying, the low-molecular-weight matter by which elution was carried out with gas chromatograph-mass spectrometer was measured. The result was shown in Table 7 as an example and an example of a comparison.

[0134]

[Table 7]

表7

	対象接着剤				比較例21.22.25.26
	GC-MS (ピーク面積)				比較接着剤
	33	34	35	36	
実施例21	1.0 (とする)	0.01	0.02	0.04	35.55
実施例22	1.08	0.03	0.08	0.13	50.24
実施例25	1.02	0.02	0.03	0.07	44.48
実施例26	1.16	0.08	0.16	0.28	64.77

※ 最大のピーク面積値(1.16)で約 $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$

[0135] With the package object in the examples 17-24 of a comparison using the conventional adhesives for dry laminates, each elution of the low-molecular-weight matter was more than the above-mentioned tables 6 and 7 to the examples 19-26 which used the adhesives for dry laminates of a presentation of 36 from 33 which is the example of one thing of this invention. Moreover, when the examples 20, 22, 23, and 25 which carried out the laminating of the gas barrier layer which consists of the examples 19 and 21 and ceramic vacuum evaporation film (30) which carried out the laminating of the aluminum foil layer (50) were compared with the examples 24 and 26 which carried out the laminating of the usual film between the 1st base material (10 20) and the 2nd base material (40), the gas barrier layer was what is contributing to the fall of low-molecular-weight matter elution.

[0136]

[Effect of the Invention] Since this invention is the above configuration, it does so the effectiveness taken below. Namely, it sets in dry cleaning or the adhesives for a non solvent lamination which consists of base resin and a curing agent at least. This base resin with dimer fatty acids or the hydrogenation object of those Or 1 or two sorts of fatty acids chosen from the group which consists of those ester compounds and derivatives, 1 or two sorts of aromatic series dicarboxylic acid chosen from the group which consists of aromatic series dicarboxylic acid, and the ester compound and derivative of those if needed, The polyester diol resin made by the reaction of glycols, or the polyester polyurethane diol resin which comes to elongate this polyester diol resin by 1 or two sorts of diisocyanate, Or it consists of resin which mixed polyester diol resin and polyester polyurethane diol resin with the suitable compounding ratio. Said curing agent consists of the isocyanate adduct of trimethylol propane, a view let object of these isocyanates, or a trimer. Said glycols $\text{CnH}_{2n}(\text{OH})_2$ ($n=2-10$), a diethylene glycol, dipropylene glycol, Triethylene glycol, 3-amino propanediol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, They are 1, 4-cyclohexane dimethanol, a dimer acid reduction glycol, dimethylol propionic acid, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, Pori 1, 2-butylene glycol, and a polytetramethylene ether glycol. Moreover, the diisocyanate which elongates said polyester diol resin, and the diisocyanate which are used for a curing agent are isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, norbornene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0137] And it can consider as dry cleaning with little elution of the low-molecular-weight matter, or the adhesives for a non solvent lamination by limiting and selecting each presentation and a number (the fewer possible one being able to prevent generating of a by-product).

[0138] Therefore, the outstanding practical effectiveness is demonstrated using dry cleaning of this invention, and the adhesives for a non solvent lamination as an application like the low elution package object which can guarantee the quality of food, a drink, drugs, electronic equipment components, etc.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view which expressed the gestalt of 1 operation of the laminating wrapping using the adhesives for dry laminates of this invention in the side cross section.

[Drawing 2] It is the explanatory view which expressed the gestalt of other 1 operations of the laminating wrapping using the adhesives for dry laminates of this invention in the side cross section.

[Drawing 3] It is the explanatory view of the laminating wrapping using the adhesives for dry laminates of this invention which expressed the gestalt of other 1 operations further in the side cross section.

[Drawing 4] It is an explanatory view explaining the equipment for manufacturing the laminating wrapping of this invention.

[Description of Notations]

1a Adhesives layer for dry laminates

5 Wrapping

10 20 The 1st base material

40 The 2nd base material

30 Ceramic vacuum evaporationo film

30a Base material film of a ceramic vacuum evaporationo film

30b Ceramic vacuum evaporationo layer

30c Sol gel coat layer

50 Aluminum foil layer

60 Smoothing roll

62 Gravure roll

64 Doctor blade

70 ** roll

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)